

ANÁLISIS Y METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS GASES NO_x



Autor: **Bartolomé Fco. Socías Forteza**

Director: **Ignacio Echevarrieta Sazatornil**

Centro: **FNB**

Titulación: **Licenciatura en Máquinas Navales**

Septiembre 2017



Facultad de Náutica de Barcelona

ÍNDICE

1. Introducción	<i>Pág. 1</i>
2. Objeto	<i>Pág. 3</i>
3. Mecanismos de Formación de los NOx	<i>Pág. 4</i>
4. Normativa para las emisiones procedentes del Tráfico Rodado, cronología hasta la actualidad	<i>Pág. 7</i>
5. Metodología para la reducción de los NOx del Tráfico Rodado	<i>Pág. 16</i>
5.1. Medidas para la reducción de NOx en los motores ciclo Otto	<i>Pág. 17</i>
5.1.1. Medidas Primarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Otto	<i>Pág. 18</i>
5.1.1.1. Control de la combustión	<i>Pág. 18</i>
5.1.1.2. Recirculación de los Gases de Escape (EGR, Exhaust Gas Recirculation)	<i>Pág. 22</i>
5.1.2. Medidas Secundarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Otto	<i>Pág. 24</i>
5.1.2.1. Catalizador de Tres Vías (TWC, Three Way Catalytic Converter)	<i>Pág. 24</i>
5.1.2.2. Catalizador-Acumulador o Trampa de NOx (LNT, Lean NOx Trap)	<i>Pág. 26</i>
5.2. Medidas para la reducción de NOx en los motores ciclo Diesel	<i>Pág. 31</i>
5.2.1. Medidas Primarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Diesel	<i>Pág. 32</i>
5.2.1.1. Control de la combustión	<i>Pág. 32</i>
5.2.1.2. Recirculación de los Gases de Escape (EGR, Exhaust Gas Recirculation)	<i>Pág. 34</i>
5.2.2. Medidas Secundarias para la reducción de NOx en los motores de ciclo Diesel	<i>Pág. 34</i>
5.2.2.1. Reducción Catalítica Selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction)	<i>Pág. 34</i>
5.2.2.2. Catalizador-Acumulador o Trampa de NOx (LNT, Lean NOx Trap)	<i>Pág. 37</i>

6. Normativa para las Emisiones procedentes de las Instalaciones Industriales Terrestres	<i>Pág. 39</i>
6.1. Normativa Estatal para las Emisiones procedentes de las Instalaciones Industriales Terrestres	<i>Pág. 39</i>
6.2. Normativa Europea para las Emisiones procedentes de las Instalaciones Industriales Terrestres	<i>Pág. 45</i>
6.3. Normativa Internacional para las Emisiones procedentes de las Instalaciones Industriales Terrestres	<i>Pág. 45</i>
7. Metodología para la reducción de los NOx de las Instalaciones Industriales Terrestres	<i>Pág. 46</i>
7.1. Metodología para la reducción de los NOx en Generadores de Vapor	<i>Pág. 46</i>
7.1.1. Medidas Primarias para la reducción de los NOx en Generadores de Vapor	<i>Pág. 46</i>
7.1.1.1. Reducción del Exceso de Aire	<i>Pág. 47</i>
7.1.1.2. Combustión Escalonada en el Hogar	<i>Pág. 47</i>
7.1.1.3. Quemadores de Bajo NOx	<i>Pág. 51</i>
7.1.1.4. Reducción de la Temperatura de Combustión	<i>Pág. 52</i>
7.1.2. Medidas Secundarias para la reducción de los NOx en Generadores de Vapor	<i>Pág. 54</i>
7.1.2.1. Reducción No Catalítica Selectiva (SNCR, Selective Non-Catalytic Reduction)	<i>Pág. 54</i>
7.1.2.2. Reducción Catalítica Selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction)	<i>Pág. 56</i>
7.2. Metodología para la reducción de los NOx en Turbinas de Gas	<i>Pág. 59</i>
7.2.1. Medidas Primarias para la reducción de los NOx en Turbinas de Gas	<i>Pág. 59</i>
7.2.1.1. Inyección de Agua o Vapor	<i>Pág. 60</i>
7.2.1.2. Humidificación en Cascada	<i>Pág. 61</i>
7.2.1.3. Quemadores Secos Bajos en NOx	<i>Pág. 63</i>
7.2.1.4. Quemadores Catalíticos	<i>Pág. 64</i>

7.2.2. Medidas Secundarias para la reducción de los NOx en Turbinas de Gas	<i>Pág. 65</i>
7.2.2.1. Reducción Catalítica Selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction)	<i>Pág. 65</i>
7.2.2.2. Método Sconox™	<i>Pág. 66</i>
7.3. Metodología para la reducción de los NOx en Motores de Gas	<i>Pág. 69</i>
7.3.1. Medidas Primarias para la reducción de los NOx en Motores de Gas	<i>Pág. 69</i>
7.3.1.1. Control de la combustión	<i>Pág. 69</i>
7.3.1.2. Recirculación de los Gases de Escape (EGR, Exhaust Gas Recirculation)	<i>Pág. 69</i>
7.3.2. Medidas Secundarias para la reducción de los NOx en Motores de Gas	<i>Pág. 70</i>
7.3.2.1. Catalizador de Tres Vías (TWC, Three Way Catalytic Converter)	<i>Pág. 70</i>
7.3.2.2. Reducción Catalítica Selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction)	<i>Pág. 70</i>
8. Normativa para las Emisiones procedentes del Tráfico Marítimo	<i>Pág. 71</i>
9. Metodología para la reducción de los NOx en el Tráfico Marítimo	<i>Pág. 74</i>
9.1. Medidas Primarias para la reducción de los NOx en el Tráfico Marítimo	<i>Pág. 75</i>
9.1.1. Utilización del Gas Natural como Combustible	<i>Pág. 76</i>
9.1.2. Recirculación de los Gases de Escape (EGR, Exhaust Gas Recirculation)	<i>Pág. 77</i>
9.1.3. Inyección de Agua	<i>Pág. 78</i>
9.1.4. Humidificación del Aire del Motor	<i>Pág. 79</i>
9.1.5. Modificaciones en el Motor	<i>Pág. 80</i>
9.2. Medidas Secundarias para la reducción de los NOx en el Tráfico Marítimo	<i>Pág. 82</i>

10. Conclusiones	<i>Pág. 83</i>
11. Referencias	<i>Pág. 85</i>
12. Bibliografía	<i>Pág. 90</i>

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 3.1: Formación de NOx del Combustible	Pág. 5
Imagen 3.2: Influencia de la Temperatura en la formación de los NOx	Pág. 6
Imagen 5.1: Composición de los gases de Escape	Pág. 16
Imagen 5.2: Tecnologías requeridas para el cumplimiento: Gasolina	Pág. 17
Imagen 5.3: Efectos del factor Lambda en la producción de NOx	Pág. 20
Imagen 5.4: Localización de la sonda Lambda	Pág. 20
Imagen 5.5: Regulación con dos sondas Lambda	Pág. 21
Imagen 5.6: Esquema de un sistema EGR	Pág. 22
Imagen 5.7: Esquema de un sistema EGR con refrigeración de los gases de escape	Pág. 23
Imagen 5.8: Sección de un catalizador de tres vías	Pág. 24
Imagen 5.9: Reacciones producidas en un catalizador de tres vías	Pág. 25
Imagen 5.10: Sistema de escape con TWC y con Catalizador-Acumulador de NOx	Pág. 27
Imagen 5.11: Reacciones fase acumulación en el Catalizador-Acumulador de NOx	Pág. 28
Imagen 5.12: Ciclo de regeneración de NOx en el Catalizador-Acumulador de NOx	Pág. 28
Imagen 5.13: Reacciones fase regeneración de NOx en el Catalizador-Acumulador de NOx	Pág. 29
Imagen 5.14: Ciclo de regeneración de azufre en el Catalizador-Acumulador de NOx	Pág. 30
Imagen 5.15: Tecnologías requeridas para el cumplimiento: Diesel	Pág. 31
Imagen 5.16: Comparativa carrera expansión tecnología "SKYACTIV" con un diesel convencional	Pág. 32
Imagen 5.17: Comparativa relación de compresión alta con relación de compresión baja en un motor diesel	Pág. 33

Imagen 5.18: Esquema del sistema SCR	Pág. 36
Imagen 5.19: Reacciones del sistema SCR	Pág. 37
Imagen 5.20: Tecnologías reducción NO _x utilizadas por los principales fabricantes de coches diesel	Pág. 38
Imagen 7.1: Zonas Primarias y Zonas Secundarias de Combustión	Pág. 48
Imagen 7.2: Localización entradas de aire para la combustión secundaria en pared de hogar y quemadores de pared	Pág. 49
Imagen 7.3: Modificaciones para un generador de vapor con quemadores tangenciales	Pág. 49
Imagen 7.4: Quemador de Bajo NO _x	Pág. 51
Imagen 7.5: Reducción del Precalentamiento del Aire y Recirculación de Gases de Combustión	Pág. 53
Imagen 7.6: Niveles de inyección en un sistema SNCR	Pág. 55
Imagen 7.7: Sistema SCR con Alta Cantidad de Polvo	Pág. 57
Imagen 7.8: Sistema SCR con Baja Cantidad de Polvo	Pág. 58
Imagen 7.9: Sistema SCR al final de Planta	Pág. 58
Imagen 7.10: Turbina de Gas con Inyección de Agua	Pág. 60
Imagen 7.11: Turbina de Gas con Inyección de Vapor	Pág. 61
Imagen 7.12: Turbina de Gas con Humidificación en Cascada	Pág. 62
Imagen 7.13: Fases de un Quemador Catalítico para una Turbina de Gas	Pág. 65
Imagen 7.14: Sistema SCONOX TM para una Turbina de Gas	Pág. 68
Imagen 8.1: Límites de Emisiones de NO _x en el Tráfico Marítimo	Pág. 72
Imagen 8.2: Zonas ECAs	Pág. 74
Imagen 9.1: Sistema EGR para un motor Diesel marino	Pág. 77
Imagen 9.2: Sistema Inyección de Agua para un motor Diesel marino	Pág. 78

Imagen 9.3: Sistema Humidificación del Aire para un motor Diesel marino Pág. 79

Imagen 9.4: Comparativa entre un Sistema Humidificación del Aire y un sistema convencional para un motor Diesel marino Pág. 80

Imagen 9.5: Efectos del Ciclo Miller para un motor Diesel marino Pág. 81

Imagen 9.6: Sistema SCR para un motor Diesel marino Pág. 82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1: Evolución Normas Euro	Pág. 11
Tabla 4.2: Límites Emisiones desde Euro 1 hasta Euro 4 para coches	Pág. 12
Tabla 4.3: Límites Emisiones desde Euro 1 hasta Euro 4 para vehículos comerciales ligeros	Pág. 13
Tabla 4.4: Distribución de Categorías de Vehículos para la Euro 5 y Euro 6	Pág. 13
Tabla 4.5: Límites Emisiones vehículos con motores explosión para la Euro 5 y Euro 6	Pág. 14
Tabla 4.6: Límites Emisiones vehículos con motores combustión para la Euro 5 y Euro 6	Pág. 14
Tabla 4.7: Evolución de la Euro 5 y Euro 6	Pág. 14
Tabla 5.1: Niveles de reducción de NOx con el sistema EGR	Pág. 23
Tabla 6.1: Valores límite de emisión (mg/Nm ³) de NOx para instalaciones de combustión que utilicen combustibles sólidos o líquidos, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas	Pág. 41
Tabla 6.2: Valores límite de emisión (mg/Nm ³) de NOx y CO para instalaciones de combustión de gas	Pág. 42
Tabla 6.3: Valores límite de emisión (mg/Nm ³) de NOx para instalaciones de combustión que utilicen combustibles sólidos o líquidos, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas en funcionamiento desde el 1 de enero de 2016.	Pág. 43
Tabla 6.4: Valores límite de emisión (mg/Nm ³) de NOx y CO para instalaciones de combustión de gas en funcionamiento desde el 1 de enero de 2016	Pág. 44
Tabla 8.1: Límites de Emisiones de NOx según la fecha de construcción de los barcos	Pág. 73
Tabla 9.1: Medidas para la reducción de las emisiones procedentes de los motores Diesel	Pág. 75
Tabla 9.2: Comparativa emisiones NOx utilizando gas	Pág. 76

1. INTRODUCCIÓN

La emisión de sustancias contaminantes a la atmósfera, procedentes tanto de fuentes naturales como de las actividades del hombre en el medio ambiente pueden incidir en la salud de las personas, en la degradación de materiales y en los seres vivos y funcionamiento de los ecosistemas.

La contaminación atmosférica es un problema tanto local como global provocado por la emisión de determinadas sustancias que, bien por sí solas, bien por las resultantes de sus reacciones químicas, provocan efectos perjudiciales para el medio ambiente y la salud.

En relación con la salud, el ozono troposférico y las partículas son los contaminantes más preocupantes dado que la exposición a los mismos puede acarrear consecuencias que van desde leves efectos en el sistema respiratorio a alergias o incluso mortalidad prematura.

El ozono no se emite directamente, sino que se forma a partir de la reacción de los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los óxidos de nitrógeno (NOx) en presencia de luz solar.

Las partículas pueden emitirse directamente a la atmósfera o formarse en ella como “partículas secundarias” a partir de gases como el dióxido de azufre (SO₂), los óxidos de nitrógeno (NOx) y el amoníaco (NH₃).

Los ecosistemas resultan asimismo dañados por:

- Los depósitos de sustancias acidificantes como los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre y el amoníaco, que provocan alteraciones ecológicas y pérdida de biodiversidad.
- El exceso de nutrientes de nitrógeno en forma de amoníaco y óxidos de nitrógeno, que pueden perturbar a las comunidades vegetales y filtrarse a las aguas dulces, lo que provoca un fenómeno denominado “Eutrofización” generado por un exceso de nutrientes que genera una alteración de los ecosistemas acuáticos, y una pérdida de su biodiversidad.
- El ozono troposférico, que ocasiona daños físicos a los cultivos agrícolas, los bosques y las plantas, además de frenar su crecimiento.

La contaminación atmosférica también deteriora los materiales con la consiguiente degradación de edificios y monumentos.

Además, los metales pesados y los contaminantes orgánicos persistentes afectan al funcionamiento de los seres vivos y a su reproducción, tendiendo a bioacumularse y a biomagnificarse a medida que ascendemos en la cadena trófica.

Por otro lado también es importante mencionar la existencia de una serie de contaminantes que tienen una influencia directa en el calentamiento global, ya que poseen un Potencial de Calentamiento Global muy elevado, así como la existencia de contaminantes implicados directamente en la destrucción del ozono estratosférico con la consiguiente reducción de la capa de ozono [1].

En este proyecto se van a analizar los principales procesos donde se producen los óxidos de nitrógeno (NOx) procedentes de la combustión de combustibles fósiles y también la manera de reducirlos para aminorar los efectos que producen al medio ambiente y a los seres vivos.

Los óxidos de nitrógeno son un grupo de gases compuestos principalmente por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). El término NOx se refiere a la combinación de ambas sustancias [2].

El interés para llevar a cabo este proyecto surge después de observar como cada día se ven incrementados los niveles de contaminación en nuestras ciudades y como el cambio climático cada vez está más presente en nuestros días. Por esta razón son muchos los países que ya están tomando cartas en este asunto.

Otra de las razones en la motivación de llevar a cabo este proyecto, es que en la FNB no se ha realizado ningún proyecto que estudie y analice los diferentes métodos para la reducción de los NOx.

2. OBJETO

El principal objetivo de este proyecto es analizar las diferentes fuentes de emisión de óxidos de nitrógeno (NOx) procedentes de la combustión de combustibles fósiles. Una vez analizadas se procederá a estudiar las técnicas y sistemas necesarios para disminuir la emisiones de NOx.

La Unión Europea está llevando a cabo esfuerzos internacionales por alcanzar un acuerdo global sobre el clima.

Dada la limitada participación en el Protocolo de Kioto y ante la falta de acuerdo en la cumbre de 2009 en Copenhague, la UE formó una amplia y ambiciosa coalición de países desarrollados y en desarrollo, que prefiguró el buen resultado de la Conferencia de París.

En marzo de 2015, la UE fue la primera gran economía en presentar su contribución prevista al nuevo Acuerdo. La UE ya toma medidas para alcanzar su objetivo de reducir las emisiones un 40% como mínimo en 2030.

El Acuerdo quedó abierto a la firma durante un año el 22 de abril de 2016.

El 5 de octubre, la UE ratificó formalmente el acuerdo de París, lo que permitió que entrara en vigor el 4 de noviembre de 2016 [3].

Después de observar los diferentes acontecimientos referentes a las medidas tomadas por parte de la Unión Europea y otros países, todo indica que se van a tomar acciones para reducir las emisiones.

A partir del estudio de las diferentes metodologías y sistemas para la reducción de los NOx, se podrán observar los beneficios de poner en práctica todos estos sistemas y ver la cantidad de gases que es posible reducir después de implantarlos.

3. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS NO_x

Desde los inicios de la industrialización, el hombre ha necesitado la ayuda de los combustibles fósiles para poder llevar a cabo su actividad y avanzar en los procesos de producción y que estos fueran más rápidos y efectivos.

En el momento que es necesario realizar la combustión de cualquier tipo de combustible fósil, independientemente en el estado que esté el combustible, sólido, líquido o gas, el objetivo siempre será en tener una combustión perfecta y aprovechar todo el combustible al máximo. Lamentablemente siempre aparecerán pérdidas por el camino ya que nunca se podrá llevar a cabo una combustión teórica perfecta.

Uno de los efectos inmediatos de esta combustión no perfecta, será la aparición de los gases NO_x.

Para poder estudiarlos e intentar reducirlos en la medida de lo posible, el primer paso será saber su procedencia o mecanismo de formación para poder atacar al problema.

Como se ha explicado en la introducción, podemos encontrarnos diferentes fuentes de producción de los gases NO_x, tanto naturales como procedentes de las actividades del hombre.

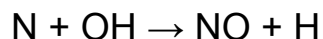
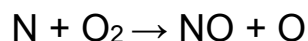
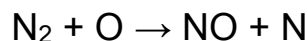
En este proyecto se van a estudiar y analizar las diferentes formas de reducir los gases NO_x procedentes de la combustión de combustibles fósiles.

En el caso de los NO_x procedentes de la combustión podemos encontrar tres tipos diferentes de formación:

- NO_x Térmico
- NO_x del Combustible
- NO_x Inmediato

El NO_x Térmico se puede generar en cualquier proceso de combustión realizado a alta temperatura por encima de 1000°C. Obtendremos el resultado de la oxidación rápida del nitrógeno del propio aire de combustión.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Este proceso químico de formación de NO_x es conocido como mecanismo de Zeldovich (1946).

Dicho proceso es muy relevante al utilizar combustibles gaseosos cuyas temperaturas de llama son muy elevadas. En el caso de motores de combustión interna ocurrirá lo mismo al tener altas temperaturas y altas presiones durante la combustión.

En conclusión, la formación de NO_x térmico dependerá de la temperatura pico de llama, de la cantidad disponible de O₂ y del tiempo de residencia.

El NO_x del Combustible se verá reflejado en combustiones donde el combustible es rico en nitrógeno como el carbón, fuel oil, aceites pesados, biomasa, etc. La formación del NO_x del combustible es prácticamente independiente de la temperatura de combustión hasta los 1300°C, a partir de este valor se puede observar el aumento de la formación de los NO_x con el aumento de la temperatura.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

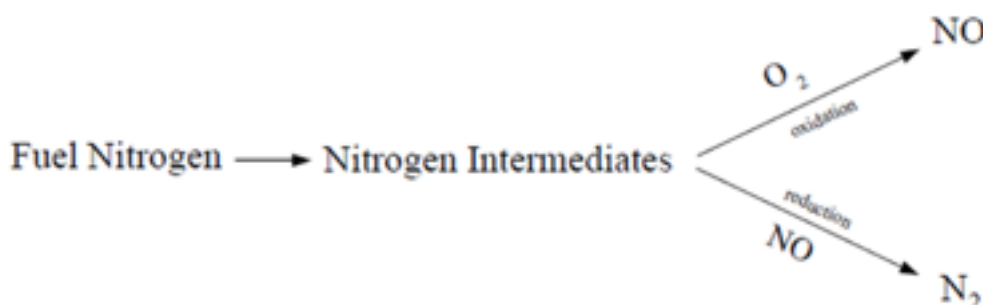
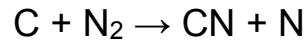
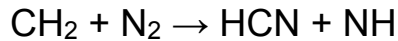
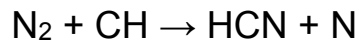


Imagen 3.1: Formación de NO_x del Combustible. Fuente: Fluent Incorporated [4]

Los intermediarios que contienen nitrógeno son: CN, HCN, NH₃, N, NH.

El NO_x Inmediato es generado en llamas ricas en combustible.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Este proceso químico de formación de NO_x es conocido como mecanismo de Fenimore (1971).

La formación de NO_x por este fenómeno, no comienza a aparecer hasta temperaturas de combustión de 1200°C.

En la siguiente imagen se pueden comparar los tres diferentes mecanismos de formación de NO_x y observar de que manera aumenta su formación a medida que aumenta la temperatura de combustión.

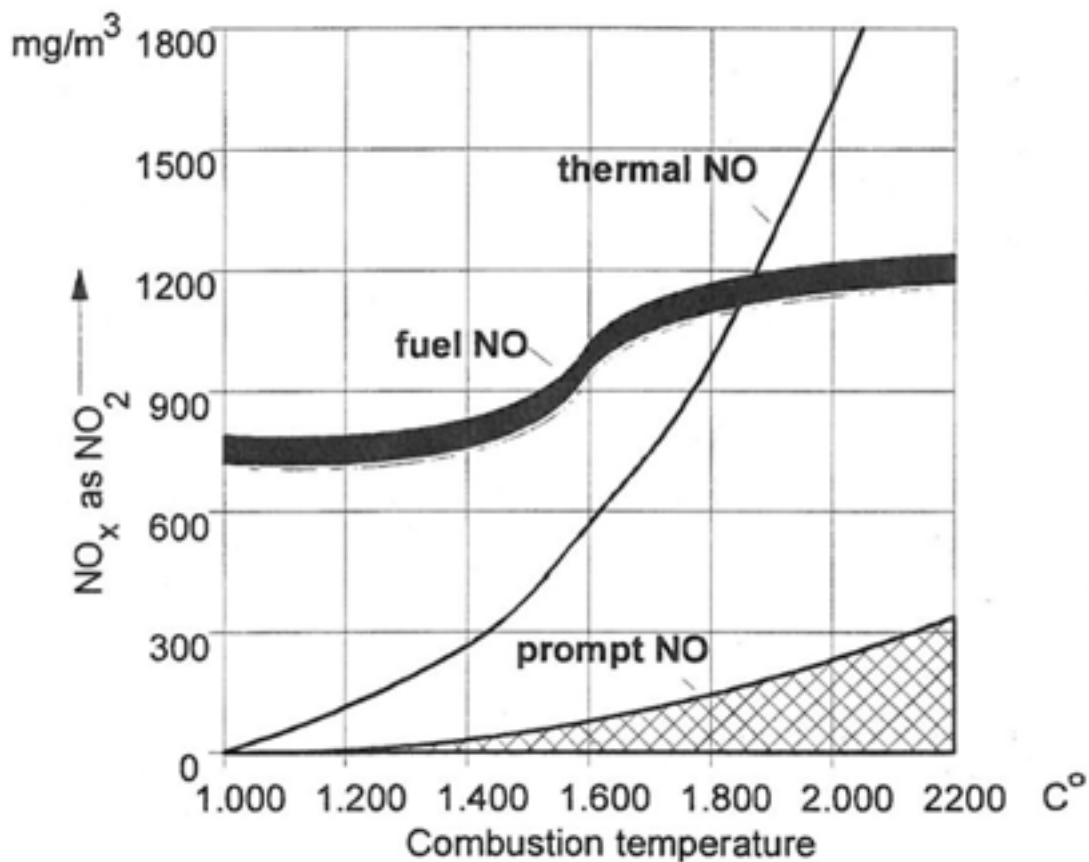


Imagen 3.2: Influencia de la Temperatura en la formación de los NO_x.

Fuente: TFTEI [5]

4. NORMATIVA PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DEL TRÁFICO RODADO, CRONOLOGÍA HASTA LA ACTUALIDAD

La Comunidad Económica Europea (CEE), actualmente la Unión Europea (UE), emitió en 1970 la primera directiva (Directiva 70/220/CEE) en la que se detallan las medidas a tomar contra la contaminación del aire por gases procedentes de coches y vehículos comerciales ligeros. Todos los estados miembros de la CEE adoptaron esta directiva desde 1971, ya fuera como reemplazo o como complemento de cualquier regulación nacional existente sobre emisiones de vehículos. Dicha Directiva ha sufrido bastantes modificaciones desde su introducción, sin embargo, la Directiva 70/220/EEC ha sido la base para las leyes actuales de la UE sobre emisiones de coches y vehículos comerciales ligeros, hasta que en 2007 fue reemplazada por la Normativa 715/2007 (Euro 5/6).

La regulación de las emisiones de vehículos de motor diesel de uso pesado y autobuses se introdujo en 1988 mediante la Directiva 88/77/EEC. Esta legislación también ha sido modificada varias veces y el conjunto actual de límites se detalla en la Normativa 595/2009.

La legislación para coches, vehículos comerciales ligeros y vehículos de motor diesel de uso pesado se ha ajustado desde 1992 en una serie de normas conocidas como Euro 1, 2, 3, 4, 5 y 6 para coches y Euro I, II, III, IV, V y VI para vehículos pesados.

Referente a las fechas de cumplimiento, la Directiva 70/220/CEE introdujo el concepto de "Aprobación Tipo", que define el proceso por el que un diseño particular de motor o vehículo se evalúa y aprueba según el cumplimiento de los requisitos de la directiva.

Con la aprobación tipo llegaron dos fechas para el cumplimiento de la legislación. Para la primera fecha, todos los diseños nuevos de motores deben cumplir con la nueva norma de emisiones. Para la segunda fecha, en general un año después de la fecha de aprobación de tipo, es obligatorio que todos los vehículos nuevos vendidos cumplan con la normativa de emisiones.

El proceso de aprobación tipo todavía se utiliza en la actualidad, aunque las fechas de cumplimiento pueden diferir para diferentes tipos de vehículos.

Las directivas también incluyen disposiciones para que cada estado miembro introduzca incentivos tributarios para fomentar la rápida adopción de los vehículos que cumplen con la nueva norma de emisiones.

Los incentivos tributarios entrarán en vigencia a partir de la fecha de aprobación tipo de la norma precedente.

Este fenómeno puede dar como resultado que los vehículos que cumplan con la siguiente norma de emisiones entren en el mercado con dos años de antelación hasta que el cumplimiento sea obligatorio [6].

A continuación se detallan por orden cronológico como ha ido evolucionando hasta nuestros días:

1. Directiva base: Directiva 70/220/CEE del consejo, de 20 de marzo de 1970, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas que deben adoptarse contra la contaminación del aire causada por los gases procedentes de los motores de explosión con los que están equipados los vehículos a motor.
2. EURO I: Directiva 91/441/CEE del Consejo, de 26 de junio de 1991, por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre medidas contra la contaminación atmosférica provocada por los gases de escape de los vehículos de motor.
3. Directiva 93/59/CEE del Consejo del 28 de junio por la que se modifica la directiva 70/220/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de las vehículos de motor.
4. Euro II: Directiva 94/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de marzo de 1994, relativa a las medidas que deben adoptarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor y por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE.

5. Directiva 96/44/CE de la Comisión de 1 de julio de 1996 por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 70/220/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.
6. Directiva 96/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 8 de octubre de 1996 por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.
7. Reglamento N°. 103 de Naciones Unidas de 23 de febrero de 1997
8. Adhesión al reglamento R-103: Decisión 97/836/CE del Consejo de 27 de noviembre de 1997 relativa a la adhesión de la Comunidad Europea al Acuerdo de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas sobre la adopción de prescripciones técnicas uniformes aplicables a los vehículos de ruedas y los equipos y piezas que puedan montarse o utilizarse en éstos, y sobre las condiciones de reconocimiento recíproco de las homologaciones concedidas conforme a dichas prescripciones.
9. Homologación de catalizadores para recambio: Directiva 98/77/CE de la Comisión de 2 de octubre de 1998 por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 70/220/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas que deben tomarse contra la contaminación del aire causada por las emisiones de los vehículos de motor.
10. Euro III y Euro IV: Directiva 98/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 1998 relativa a las medidas que deben adoptarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor y por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE del Consejo.
11. Directiva 1999/102/CE de la Comisión de 15 de diciembre de 1999, por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 70/220/CEE del Consejo

relativa a las medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.

12. Directiva 2001/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 22 de enero de 2001, por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE del Consejo, sobre medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.
13. Directiva 2001/100/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 7 de diciembre de 2001, por la que se modifica la Directiva 70/220/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de medidas contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.

Tras el reglamento R-103 de Naciones Unidas y de la Directiva 98/77/CE, válidas para homologación de catalizadores para recambio en vehículos homologados sin DAB (sistema diagnóstico a bordo) y que están enmarcadas dentro de EURO I y EURO II, el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea adoptaron una nueva Directiva para la homologación de catalizadores para recambio en vehículos homologados con dicho sistema (enmarcadas dentro de EURO III y EURO IV).

14. Directiva 2002/80/CE de la Comisión, de 3 de octubre de 2002, por la que se adapta al progreso técnico la Directiva 70/220/CEE del Consejo relativa a las medidas que deben adoptarse contra la contaminación atmosférica causada por las emisiones de los vehículos de motor.

Así mismo Naciones Unidas acaba de publicar un suplemento al reglamento R-103 para la homologación de catalizadores para recambio en vehículos con OBD (On Board Diagnostics).

15. Suplemento 2 al Reglamento R-103 de Naciones Unidas, de 7 de junio de 2005. Tras este suplemento el Reglamento R-103 ya es válido para homologar catalizadores de recambio sin y con DAB.
16. Consolidación del Reglamento R-103 de Naciones Unidas del 19 de junio de 2007. Este Reglamento R-103 incorpora los Suplementos 1 y 2 citados en los apartados 7 y 15 de este histórico de homologaciones.

17. Previo EURO V y EURO VI. Reglamento 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de junio de 2007 sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos.
18. Directiva 2007/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de septiembre de 2007, por la que se crea un marco para la homologación de los vehículos de motor y de los remolques, sistemas, componentes y unidades técnicas independientes destinados a dichos vehículos. (Directiva marco, refundiendo la Directiva 70/156/CE).
19. EURO V y EURO VI, Reglamento 692/2008 de la Comisión de 18 de julio de 2008, por el que se aplica y modifica el Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre la homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos.
20. Reglamento 1060/2008 de la Comisión, de 7 de octubre de 2008, que sustituye los anexos I, III, IV, VI, VII, XI y XV de la Directiva 2007/46/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, por la que se crea un marco para la homologación de los vehículos de motor y de los remolques, sistemas, componentes y unidades técnicas independientes destinados a dichos vehículos (Directiva marco) [7]

En la siguiente tabla se puede observar la evolución de las normas Euro desde su inicio hasta nuestros días y la evolución en un futuro próximo:

EUROPE									
Euro 1	Euro 2	Euro 3	Euro 4	Euro 5a	Euro 5b	Euro 6b	Euro 6d-TEMP	Euro 6d	
			Revised ECE + EUDC cycle				WLTC + RDE		
1995	Jan 98	Jan 01	Jan 05	Sep 09	Sep 11	Sep 14	Sep 17	Jan 21	2025

Tabla 4.1: Evolución Normas Euro. Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

En la Euro 4, “Revised ECE + EUDC cycle”, se introdujeron las pruebas de circuito urbano de conducción (ECE) junto con el circuito extra urbano (EUDC). Las pruebas afectaban a los vehículos comerciales ligeros.

En septiembre de 2017 se implementará al WLTC (Worldwide Harmonized Light-duty Vehicles Testing Cycle) el RDE (Real Driving Emissions). Será la primera vez que se tengan en cuenta las emisiones en conducción real en coches.

Para poder entender y conocer los límites de emisiones de NOx, en primer lugar se verá en forma de tabla, los límites de emisiones desde la Euro 1 hasta nuestros días.

En la siguiente tabla se pueden observar los límites de emisiones desde la Euro 1 hasta la Euro 4.

Las siglas TA significan “Type Approval” o aprobación tipo y FR “First Registration” o primer registro. En este caso se puede observar que TA corresponde a la fecha que se aprueba la norma y a continuación FR corresponde al primer registro o fecha límite para que todos los nuevos modelos cumplan con ella.

Las siglas PI “Positive Ignition” corresponden a vehículos dotados de motores de explosión o ciclo Otto. En el caso de CI “Compression Ignition” corresponden a motores de combustión o ciclo Diesel.

EURO 1-4 - PASSENGER CARS M (≤ 2,5T GVW, ≤ 6 SEATS)

Directive Text Number		Euro 1 (EC 93) ¹⁾		Euro 2 (EC 96)		Euro 3 (EC 2000)		Euro 4 (EC 2005)	
		91/441/EEC or 93/59/EEC		94/12/EC or 96/69/EC		70/220/EEC, as amended by 98/69/EC and 2003/76/EC			
Application Date	month/year	TA: Jul 1992 FR: Jan 1993		TA: Jan 1996 FR: Jan 1997		TA: Jan 2000 FR: Jan 2001		TA: Jan 2005 FR: Jan 2006	
Test type	-	URBAN (40 sec idle) + EUDC		URBAN (40 sec idle) + EUDC		Rev. Urban (10 sec idle) + EUDC		Rev. Urban (10 sec idle) + EUDC	
Combustion Type		PI	CI	PI	CI ²⁾	PI	CI	PI	CI ²⁾
HC	g/km	-	-	-	-	0,20	-	0,10	-
NOx	g/km	-	-	-	-	0,15	0,5	0,08	0,25
HC+NOx	g/km	0,97 (1,13)	0,97 (1,13)	0,50	0,70	-	0,56	-	0,30
CO	g/km	2,72 (3,16)	2,72 (3,16)	2,20	1,00	2,30	0,64	1,00	0,50
PM	mg/km	-	140 (180)	-	80	-	50	-	25
Deterioration factors	-	CO, HC+NOx: 1,4	CO: 1,1 HC+NOx: 1,0 PM: 1,2	CO, HC+NOx: 1,5	CO: 1,1 HC+NOx: 1,0 PM: 1,3	CO, HC, NOx: 1,2	CO: 1,1 HC+NOx: 1,0 PM: 1,2	CO, HC, NOx: 1,2	CO: 1,1 HC+NOx: 1,0 PM: 1,2
Durability	km	80.000	80.000	80.000	80.000	80.000 or 5 years	80.000 or 5 years	100.000 or 5 years ³⁾	100.000 or 5 years ³⁾
EOBD	-	NO	NO	NO	NO	YES	YES	YES	YES

¹⁾ In brackets: COP values ²⁾ Limits for IDI Diesel. For DI Diesel until 30/09/1999: HC+NOx: 0,90 g/km, CO: 1,00 g/km, PM: 100 mg/km

³⁾ Newly required recording of in-use durability ⁴⁾ Until 12/2002 Diesel cars with GVW > 2t and - a) > 6 seats or - b) off road vehicles were considered as N1 vehicles

Tabla 4.2: Límites Emisiones desde Euro 1 hasta Euro 4 para coches. Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

A continuación, la siguiente tabla indica los límites de emisiones desde la Euro 1 hasta la Euro 4 pero en este caso va dirigida para coches desde siete hasta nueva plazas y para vehículos comerciales ligeros. Cada norma está distribuida en tres clases dependiendo cada una de ellas de la masa de los vehículos.

EURO 1-4 - LARGE PASSENGER CARS AND LIGHT DUTY TRUCKS N1 (> 2,5T GVW, 7-9 SEATS, LDT ≤ 3,5T)

Directive Text Number		Euro 1 (EC 93)			Euro 2 (EC 96)					Euro 3 (EC 2000)					Euro 4 (EC 2005)							
		93/59/EEC			96/44/EC or 94/12/EC and 93/116/EEC					70/220/EEC, as amended by 98/69/EC and 2003/76/EC					70/220/EEC, as amended by 98/69/EC and 2003/76/EC							
Vehicle Class		Class 1 ≤ 1250 kg ¹⁾	Class 2 > 1250 kg > 1700 kg ¹⁾	Class 3 > 1700 kg ¹⁾	Class 1 ≤ 1250 kg ¹⁾	Class 2 > 1250 kg ≤ 1700 kg ¹⁾	Class 3 > 1700 kg ¹⁾				Class 1	Class 2	Class 3 ⁴⁾	Class 1	Class 2	Class 3 ⁴⁾						
Application Date	month/year	TA: Oct 1993 FR: Oct 1994			TA: Jan 1997 FR: Oct 1997	TA: Jan 1998 FR: Oct 1998	TA: Jan 1998 FR: Oct 1999	TA: Jan 2000 FR: Jan 2001	TA: Jan 2001 FR: Jan 2002	TA: Jan 2001 FR: Jan 2002	TA: Jan 2005 FR: Jan 2006	TA: Jan 2006 FR: Jan 2007	TA: Jan 2006 FR: Jan 2007									
Test type	-	URBAN (40 sec idle) + EUDC			URBAN (40 sec idle) + EUDC					Rev. Urban (10 sec idle) + EUDC					Rev. Urban (10 sec idle) + EUDC							
CombustionType		Same limits for SI and CI engines			PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI				
HC	g/km	-	-		-				0,20	-	0,25	-	0,29	-	0,10	-	0,13	-	0,16	-		
NOx	g/km	-	-		-				0,15	0,5	0,18	0,65	0,21	0,78	0,08	0,25	0,1	0,33	0,11	0,39		
HC+NOx	g/km	0,97 (1,13) ²⁾	1,4 (1,6) ²⁾	1,7 (2,0) ²⁾	0,5	0,7 (0,9) ²⁾	0,6	1,0 (1,3) ²⁾	0,7	1,2 (1,6) ²⁾	-	0,56	-	0,72	-	0,86	-	0,30	-	0,46		
CO	g/km	2,72 (3,16) ²⁾	5,17 (6,0) ²⁾	6,9 (8,0) ²⁾	2,20	1,0	4,0	1,25	5,0	1,5	2,30	0,64	4,17	0,8	5,22	0,95	1,0	0,50	1,81	0,63	2,27	0,74
PM	mg/km	140 (180) ²⁾	190 (220) ²⁾	250 (290) ²⁾	-	80 (100) ²⁾	120 (140) ²⁾	170 (200) ²⁾	-	50	-	70	-	100	-	25	-	40	-	60		
EOBD	-	NO			NO					YES ³⁾					YES ³⁾							

¹⁾ Reference weight in running order plus 25 kg ²⁾ in brackets: COP values ³⁾ Limits Diesel ⁴⁾ Included Large Passenger cars (> 2,5 t GVW)

⁵⁾ TA and FR application dates for EOBD differ from non OBD related dates: See EOBD section for more details

Tabla 4.3: Límites Emisiones desde Euro 1 hasta Euro 4 para vehículos comerciales ligeros. Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

A partir de la Directiva 2007/46/EC del 5 de septiembre de 2007, se modificaron las categorías como a continuación se pueden observar:

VEHICLE CATEGORIES

Directive 70/156/EC, as amended by Directive 2007/46/EC

Category	Description	Sub-category	Number of Persons	Mass Limit
M	Carriage of Passengers Min. 4 wheels PC	M1	Up to 9 Persons	GVW ≤ 3.500 kg ¹⁾
		M2	Over 9 Persons	GVW ≤ 5.000 kg
		M3		5.000 kg < GVW
N	Carriage of Goods Min. 4 wheels	N1 CL 1	N.A.	RM ≤ 1.305 kg
		N1 CL 2		Max GVW ≤ 3.500 kg
		N1 CL 3		1.305 kg < RM ≤ 1.760 kg
		N2		1.760 kg < RM ≤ 3.500 kg
		N3		3.500 kg < GVW ≤ 12.000 kg

¹⁾ Until Euro 4: Two subgroups: M1 with GVW ≤ 2.500 kg and M1 with 2.500 kg < GVW ≤ 3.500 kg

Tabla 4.4: Distribución de Categorías de Vehículos para la Euro 5 y Euro 6. Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

Una vez vista la nueva distribución de categorías de vehículos, la siguiente tabla nos indica los límites de emisiones para vehículos provistos con motores de explosión o ciclo Otto para las normas Euro 5 y Euro 6.

EURO 5-6 SPARK IGNITION EMISSION LIMITS

Emissions	Unit	PC M ¹⁾ , LDT N1 CL 1				LDT N1 CL 2				LDT N1 CL 3, N2			
		Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b	Euro 6c/6d	Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b	Euro 6c/6d	Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b	Euro 6c/6d
THC	mg/km	100	100	100	100	130	130	130	130	160	160	160	160
NMHC		68	68	68	68	90	90	90	90	108	108	108	108
NOx		60	60	60	60	75	75	75	75	82	82	82	82
CO		1.000	1.000	1.000	1.000	1.810	1.810	1.810	1.810	2.270	2.270	2.270	2.270
PM ²⁾	Nb/km	5,0	4,5	4,5 ²⁾	4,5 ²⁾	5,0	4,5	4,5	4,5	5,0	4,5	4,5	4,5
PN # ³⁾		-	-	6,0 * E11 ⁴⁾	6,0 * E11	-	-	6,0 * E11 ⁴⁾	6,0 * E11	-	-	6,0 * E11 ⁴⁾	6,0 * E11

¹⁾ No exemption for gasoline Passenger Car ²⁾ Applicable to gasoline DI engines only ³⁾ Test procedure defined in UN Reg 83 Suppl 7

⁴⁾ Until 3 years after the dates for type approval / 1st registration particle emission limit of 6,0 x E11 may be applied to Euro 6 spark ignition DI vehicles upon request of manufacturer

Tabla 4.5: Límites Emisiones vehículos con motores explosión para la Euro 5 y Euro 6.
Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

En la siguiente tabla se pueden observar los límites de emisiones para los vehículos provistos con motores de combustión o ciclo Diesel para las normas Euro 5 y Euro 6.

EURO 5-6 COMPRESSION IGNITION EMISSION LIMITS

Emissions	Unit	PC M ¹⁾ , LDT N1 CL 1			LDT N1 CL 2			LDT N1 CL 3, N2		
		Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b/6c/6d-TEMP/6d	Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b/6c/6d-TEMP/6d	Euro 5a	Euro 5b/b+	Euro 6b/6c/6d-TEMP/6d
NOx	mg/km	180	180	80	235	235	105	280	280	125
HC+NOx		230	230	170	295	295	195	350	350	215
CO		500	500	500	630	630	630	740	740	740
PM ²⁾	Nb/km	5,0	4,5	4,5	5,0	5,0	4,5	5,0	5,0	4,5
PN #		-	6,0 * E11	6,0 * E11	-	6,0 * E11	6,0 * E11	-	6,0 * E11	6,0 * E11

¹⁾ Exempted M1 vehicles have to comply with N1C13 test I emissions limits - No more exemption for passenger cars from Euro 6 ²⁾ Test procedure defined in UN Reg 83 Suppl 7

Tabla 4.6: Límites Emisiones vehículos con motores combustión para la Euro 5 y Euro 6.
Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

Para finalizar, en la próxima tabla se puede observar como irán evolucionando las restricciones de emisiones hasta un futuro próximo.

EURO 5-6 IMPLEMENTATION ROADMAP

Vehicle Class		Euro 5b	Euro 6a	Euro 6b	Euro 6c	Euro 6d-Temp	Euro 6d
M, N1 CI I	New Types	01Sep11		01Sep14		01Sep17	01Jan20
	New Vehicles	01Jan13		01Sep15	01Sep18	01Sep19	01Jan21
N1 CI II, III, N2	New Types	01Sep11		01Sep15		01Sep18	01Jan21
	New Vehicles	01Jan13		01Sep16	01Sep19	01Sep20	01Jan22

Tabla 4.7: Evolución de la Euro 5 y Euro 6. Fuente: Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [8]

Una vez analizadas y comparadas las distintas restricciones en las emisiones procedentes de los vehículos de tráfico rodado, se pueden obtener las siguientes conclusiones referentes a los gases NOx:

- Desde la Euro 1 hasta la Euro 4, los límites venían dados en g/km.
- En la Euro 1 y la Euro 2, los coches y vehículos comerciales ligeros no tenían ningún tipo de restricción por parte de los NOx.
- Es a partir de la Euro 3 cuando se empiezan a implantar restricciones referentes a los NOx y en la Euro 4, estos límites se ven reducidos prácticamente a la mitad.
- También se van a tener en cuenta las restricciones HC+NOx (hidrocarburos + NOx) siendo estas restos de combustible no quemados junto con NOx. En este caso, desde la Euro 1 ya se venían aplicando restricciones, viéndose considerablemente reducidas en la Euro 2 en el caso que incorporaran motores de gasolina. En el caso de los motores diesel, la reducción no fue tan drástica. En cambio, en los vehículos comerciales ligeros, en la Euro 1 los límites eran los mismos tanto para los vehículos provistos de motores de gasolina como los provistos con motores diesel.
- A partir de la Euro 2 es cuando se separan los límites para motores diesel y gasolina para los vehículos comerciales ligeros. Viéndose más reducidos los valores para motores de gasolina que los diesel en comparativa con la norma anterior.
- En las Euro 3 y Euro 4, no se aplica ninguna restricción para los valores HC+NOx en los motores de gasolina ni en coches ni en los vehículos comerciales ligeros.
- Una vez llegadas las Euro 5 y Euro 6, los límites de emisiones ya se ven separados en distintas tablas según el tipo de combustible que utilice el vehículo, sea este gasolina o diesel.
- Hasta la Euro 4 las unidades utilizadas eran g/km, a partir de la Euro 5 ya pasan a ser mg/km.
- Aunque se cambien las unidades de los límites de emisiones, se puede observar una nueva reducción de la Euro 4 a la Euro 5.
- Para los motores de gasolina, en la Euro 5 y Euro 6, ya no aparecen las restricciones HC+NOx. En cambio para los motores diesel continúan este tipo de restricciones.
- Y para finalizar, en la Euro 6, los valores de NOx para los motores de gasolina siguen siendo los mismos que la Euro 5. En cambio, en el caso

de los motores diesel, las restricciones se ven reducidas a más de la mitad. En el caso de HC+NO_x, la reducción no es tan pronunciada.

5. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x DEL TRÁFICO RODADO

Como se ha explicado anteriormente, los gases NO_x proceden de una combustión no perfecta. Si la combustión de un combustible fuera perfecta, los únicos subproductos que obtendríamos serían CO₂ y H₂O.

Por otra parte, el comburente necesario para poder llevar a cabo la combustión es aire. El aire que respiramos está compuesto principalmente por un 79% de N₂ y por un 21% de O₂.

En el caso del Nitrógeno, teóricamente, este gas no se tendría que combinar con ningún otro elemento y tendría que ser expulsado del cilindro sin ninguna modificación. Como se ha podido comprobar en el apartado “Mecanismos de Formación de los NO_x”, el Nitrógeno en presencia de altas temperaturas reacciona formando Óxidos de Nitrógeno.

En la siguiente imagen se pueden observar los distintos gases que son expulsados al exterior una vez finalizada la combustión en los motores ciclo Otto (gasolina) y ciclo Diesel.

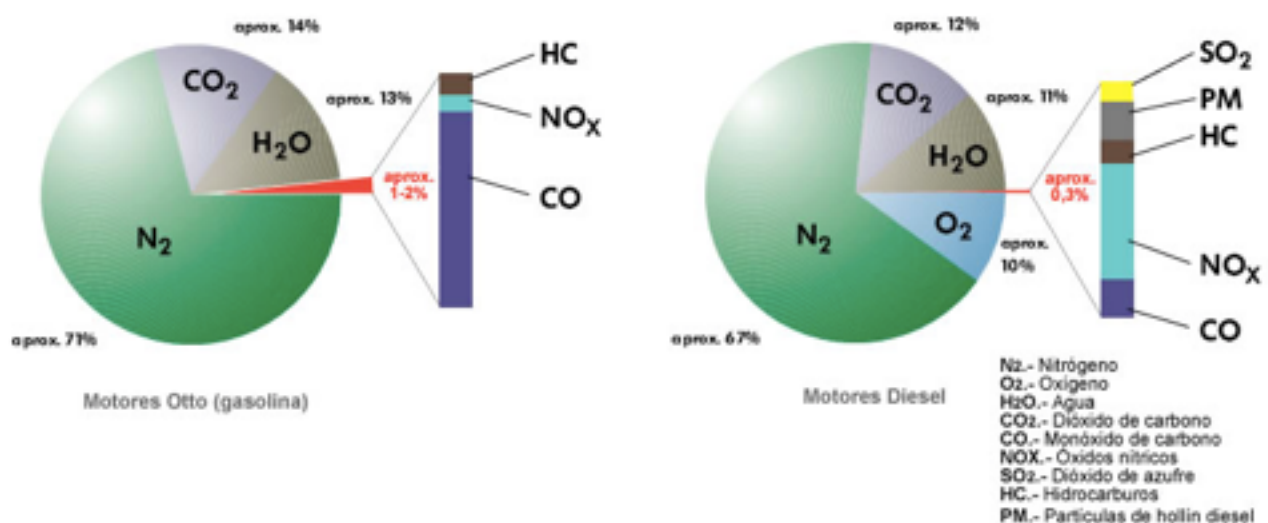


Imagen 5.1: Composición de los gases de Escape. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

Como se puede comprobar en la imagen anterior, la proporción de gases NOx producidos por los motores de ciclo Otto es menor que los producidos por los motores de ciclo Diesel.

En los siguientes apartados se estudiarán y explicarán los diferentes mecanismos para poder reducir las emisiones de NOx tanto en los motores de gasolina como en los motores diesel.

5.1. MEDIDAS PARA LA REDUCCIÓN DE NOx EN LOS MOTORES CICLO OTTO

En la siguiente imagen se puede observar la evolución de las diferentes técnicas utilizadas a medida que la normativa ha ido evolucionando para reducir las sustancias contaminantes en los gases expulsados por los motores de gasolina:

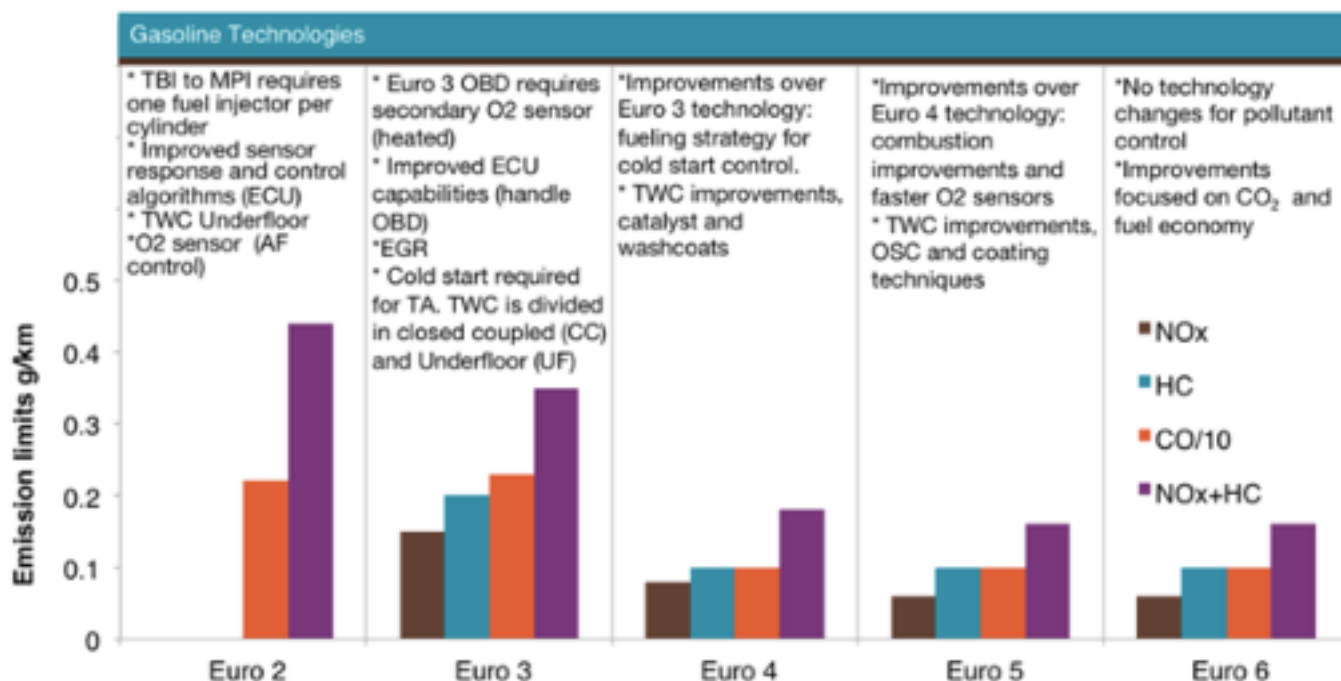


Imagen 5.2: Tecnologías requeridas para el cumplimiento: Gasolina. Fuente: TransportPolicy.net [10]

Para poder entender mejor las diferentes técnicas utilizadas, se van a separar en dos grupos:

- Medidas primarias (encargadas de evitar la producción de NOx)
- Medidas secundarias (encargadas de reducir los NOx una vez ya producidos)

5.1.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE NOx EN LOS MOTORES DE CICLO OTTO

5.1.1.1. CONTROL DE LA COMBUSTIÓN

La formación de los NOx va muy ligada a altas temperaturas durante el proceso de combustión. En este caso para minimizar la formación de NOx, una de las soluciones planteadas es el retraso del encendido de la chispa. En este caso se trataría de ajustar el momento de encendido para que las altas temperaturas se puedan evitar al máximo posible justo encendiendo el combustible en el momento exacto.

Por otra parte, cabe mencionar que a principios de los años 90, se introdujeron los motores de inyección directa de gasolina. Estos motores al inyectar el combustible directamente dentro del cilindro, hizo que el proceso de combustión pudiera ser mejor controlado.

Al tener el control sobre la combustión, se empezó a operar los motores con mezcla pobre de combustible, es decir, con exceso de aire. Por una parte se consiguieron mejores reducciones de consumo pero por consiguiente se vieron incrementados los NOx. Fue entonces cuando fueron necesarios tratamientos posteriores para poder reducir los NOx.

Actualmente los motores de inyección directa son capaces de operar con mezcla pobre y con mezcla estequiométrica dependiendo en el modo que operen ese momento para poder reducir el consumo y al mismo tiempo tener unos niveles de emisiones bajos. Más adelante se hablará de estos modos de operación.

Para poder controlar en todo momento la cantidad de aire introducida en el cilindro es necesaria la ayuda de un sensor de oxígeno o sonda Lambda.

La sonda Lambda está situada en la salida del colector de escape, donde en todo momento manda información a la gestión electrónica del motor.

Toda la información obtenida por esta sonda será de gran ayuda para saber en todo momento si se tiene una mezcla pobre o con exceso de aire. Este exceso de aire hará que aumente la temperatura de combustión y por consiguiente se facilite la aparición de NOx. Si la mezcla llegara a ser demasiado pobre, no habría combustible suficiente para que se pudiera llevar a cabo la combustión.

En el caso que se tenga una mezcla rica o con exceso de combustible, hará que una parte del combustible no tenga aire suficiente para reaccionar con el combustible. Este combustible no quemado nos incrementará los valores de hollín y monóxido de carbono (CO).

El factor Lambda viene dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Lambda } (\lambda) = \frac{\text{Masa real de aire}}{\text{Masa teórica del aire}}$$

Para hacerse una idea de como influye el factor Lambda, a continuación se exponen los diferentes casos que se pueden llevar a cabo:

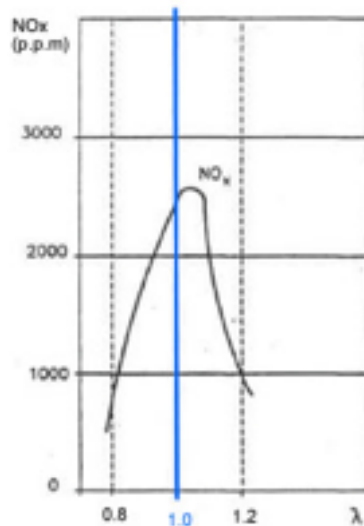
- Con un valor de “Lambda = 1”, se obtiene una combustión perfecta porque el aire aspirado coincide con el teórico (el aire aspirado es el 100% del teórico necesario).
- Con un valor de “Lambda < 1”, en el caso que fuera 0.8, indica escasez de aire por lo que la mezcla resulta rica en combustible (el aire aspirado es solo el 80% del necesario).
- Con un valor de “Lambda > 1”, en el caso que fuera 1.2, indica exceso de aire, por consiguiente una mezcla pobre (el aire aspirado es un 120% del teórico, es decir un 20% más del necesario).

Dependiendo del factor Lambda, se pueden ver incrementados o aminorados los valores de sustancias contaminantes como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx).

En el caso de los NOx, una mezcla pobre en combustible facilitará la formación de NOx. En el caso que se tenga un valor “Lambda = 1,1”, la relación es un poco más elevada que la relación estequiométrica que sería con “Lambda = 1”. Al tener la relación aire/combustible más elevada, por una

parte ayudará a evitar que se produzcan inquemados pero por otra se verá el proceso perjudicado por tener una concentración máxima de NOx. Por otra parte, si se incrementa aún más la relación aire/combustible, al bajar la temperatura de la combustión, la cantidad de NOx se ve reducida.

En la siguiente imagen se puede observar lo explicado anteriormente referente a la influencia del factor Lambda:



*Imagen 5.3: Efectos del factor Lambda en la producción de NOx.
Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]*

Como se ha dicho anteriormente, la sonda Lambda está localizada en el colector de escape del motor:

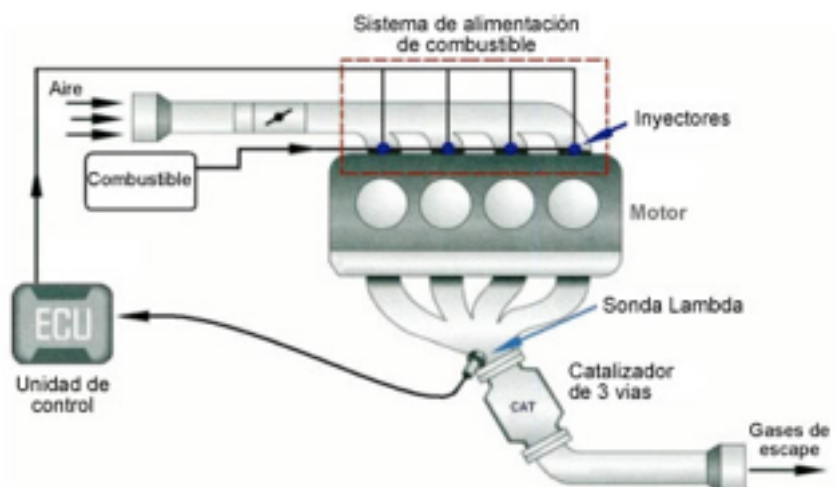


Imagen 5.4: Localización de la sonda Lambda. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

Como se puede observar en la imagen, la sonda Lambda proporciona información constantemente a la unidad de control del motor y esta regulará la cantidad de aire y combustible necesario según los valores de oxígeno residual recibidos del colector de escape.

Para tener una mejor regulación, también se puede llevar a cabo con dos sondas Lambda.

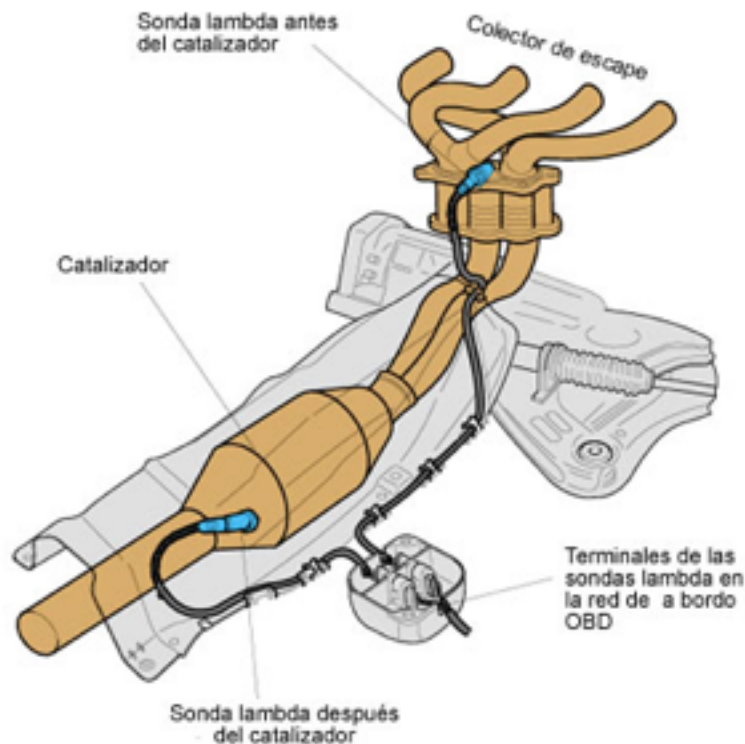


Imagen 5.5: Regulación con dos sondas Lambda. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

Al tener dos sondas Lambda, la regulación es mucho mejor y precisa. Por otra parte la que se encuentra en el colector de escape está sometida a unas condiciones mucho más severas que la que se encuentra después del catalizador. La segunda recibirá los gases de escape con una menor temperatura y una gran parte de contaminantes inferior ya que muchos de ellos habrán sido reducidos en el catalizador.

5.1.1.2. RECIRCULACIÓN DE LOS GASES DE ESCAPE (EGR, EXHAUST GAS RECIRCULATION)

La técnica de la recirculación de los gases de escape o EGR (siglas en inglés), se viene utilizando desde mediados de los años 90.

Su principio de funcionamiento se basa en hacer recircular una parte de los gases de escape al colector de admisión donde estos gases se mezclarán con el aire procedente del exterior. Estos gases de escape se diluirán con el aire haciendo que se introduzca una cantidad inferior de oxígeno en el cilindro y por lo tanto provocará una disminución de la temperatura pico de llama y por consiguiente la disminución en la formación de NOx.

Cabe decir que a medida que se introduzcan más gases de escape, la reducción en la formación de los NOx se verá más afectada. No obstante, en el momento que se reduce la cantidad de oxígeno necesario para la combustión, esto hará que sea más difícil poder alcanzar una combustión completa del combustible.

En la siguiente imagen se puede observar el funcionamiento de un sistema EGR:

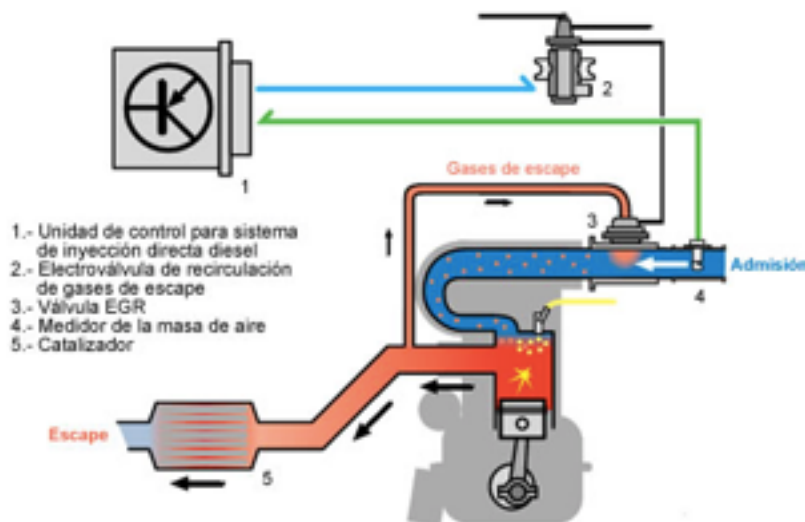


Imagen 5.6: Esquema de un sistema EGR. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

En el caso que fuera necesario bajar más la temperatura de combustión para poder tener una reducción de los NOx más pronunciada, cabría la posibilidad de refrigerar los gases de escape mediante un intercambiador de calor.

En la siguiente imagen se puede observar un sistema EGR con refrigeración de los gases recirculados:

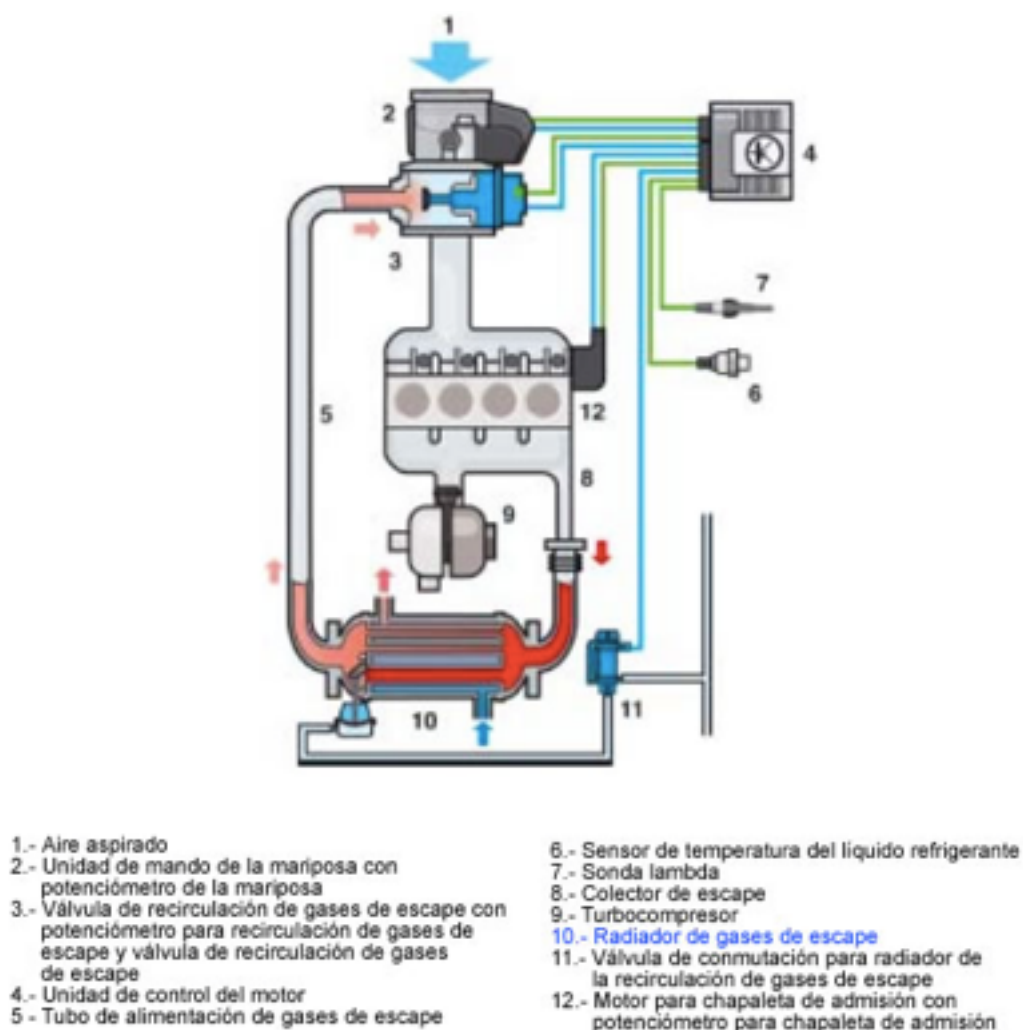


Imagen 5.7: Esquema de un sistema EGR con refrigeración de los gases de escape.
Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

En la siguiente tabla se pueden observar los diferentes niveles de reducción de los NOx con ayuda del sistema EGR:

Resumen de EGR	Motor diesel (todos los tipos de inyecciones)	Motor de gasolina (inyección a través del tubo de aspiración)	Motor de gasolina (inyección directa)
Efectos	Óxidos de nitrógeno -50% Partículas -10% Menos hidrocarburos Menos ruidos	Óxidos de nitrógeno -40% Consumo -3% Menos CO2	Óxidos de nitrógeno -50...60% Consumo -2% Menos CO2
Tasas de reciclaje máx.	65% máx.	25% máx.	50% (en el caso de carga estratificada) máx. 30% (en el caso de funcionamiento homogéneo)
Otros	Los automóviles con clase de peso más elevado requieren el enfriamiento por EGR	Enfriamiento por EGR en discusión	Altas tasas de EGR con carga elevada

Tabla 5.1: Niveles de reducción de NOx con el sistema EGR. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

5.1.2. MEDIDAS SECUNDARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x EN LOS MOTORES DE CICLO OTTO

5.1.2.1. CATALIZADOR DE TRES VÍAS (TWC, THREE WAY CATALYTIC CONVERTER)

El catalizador de tres vías empezó a ser obligatorio para todos los vehículos de gasolina a partir de la introducción de la norma Euro 1 en 1992.

El nombre de catalizador de tres vías le viene dado ya que es capaz de reducir las emisiones de NO_x, monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC).

El catalizador de tres vías o TWC, es un dispositivo colocado justo después del colector de escape por el cual los gases tienen que pasar a través de él.

El TWC está formado por un sustrato de cerámica o metal el cual está recubierto por una capa de soporte de óxido de aluminio (Al₂O₃) y a continuación lleva una capa catalítica activa de metales preciosos. Estos metales son: platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh). El platino y el paladio son los encargados de oxidar el CO y los HC y el rodio es el encargado de reducir los NO_x a nitrógeno.

En la siguiente imagen se pueden observar las distintas partes explicadas anteriormente del catalizador de tres vías:

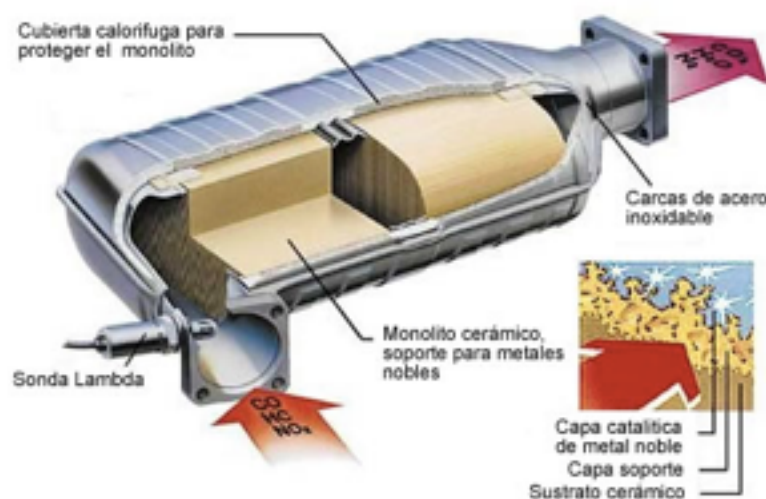


Imagen 5.8: Sección de un catalizador de tres vías. Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

Con el catalizador de tres vías se puede obtener un alto rendimiento de conversión tanto para la oxidación como para la reducción de los diferentes agentes contaminantes. Para que todo esto pueda llevarse a cabo, será necesario que se tenga una combustión estequiométrica. En el caso que se tenga una mezcla rica en combustible, hará que la oxidación no se pueda llevar a cabo y en el caso que se tenga una mezcla pobre en combustible o con exceso de aire, inhibirá el proceso de reducción. Para poder conseguir una combustión estequiométrica, será necesaria la ayuda de la sonda Lambda para medir el oxígeno residual en los gases de escape, de esta forma, mediante la unidad de control del motor se podrá corregir la falta o necesidad de aire en la combustión. Con unas buenas condiciones de combustión, se pueden llegar a alcanzar unos valores superiores al 90% de reducción de sustancias contaminantes.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes reacciones de oxidación y reducción que se producen en el catalizador de tres vías:

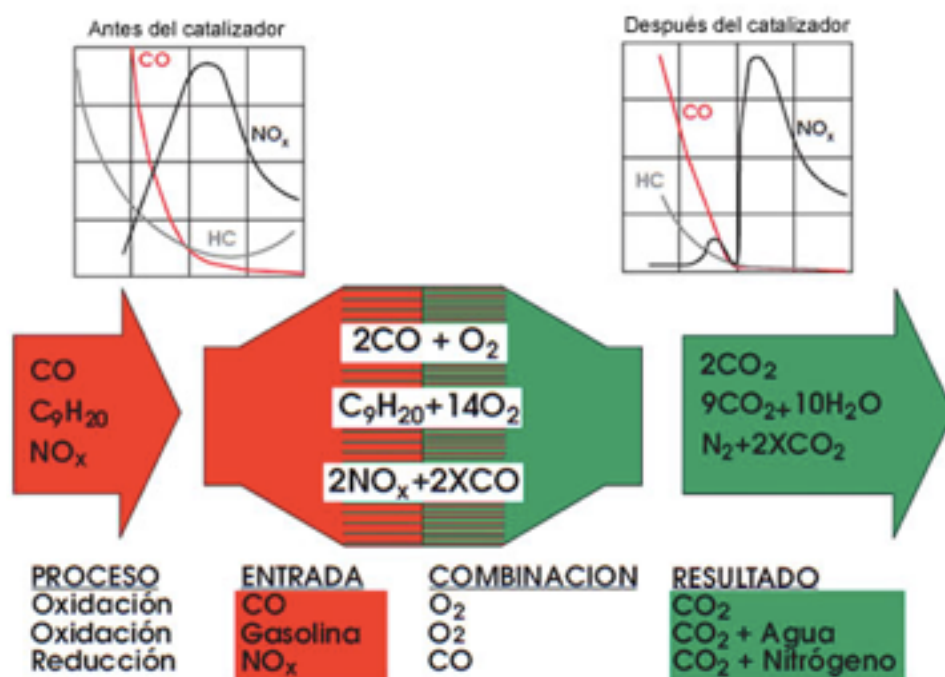


Imagen 5.9: Reacciones producidas en un catalizador de tres vías.

Fuente: Aficionados a la Mecánica [9]

5.1.2.2. CATALIZADOR-ACUMULADOR O TRAMPA DE NO_x (LNT, LEAN NO_x TRAP)

En el caso de los motores de gasolina de inyección directa, los catalizadores de tres vías convencionales no son capaces de alcanzar los límites establecidos por la normativa.

Esto se debe a que estos motores trabajan en diferentes modos:

- Modo Estratificado (la mezcla aire/combustible se concentra en la zona de la bujía para conseguir una combustión completa y por lo tanto un ahorro de combustible)
- Modo Pobre (la mezcla es pobre en combustible o con un exceso de aire)
- Modo Homogéneo-Pobre (la mezcla está comprendida entre estequiométrica y pobre de combustible o con un pequeño exceso de aire)

Todos estos modos de operación tienen un factor en común, el valor “ $\text{Lambda} > 1$ ”, por lo que, este factor hará que el catalizador de tres vías no sea capaz de reducir los NO_x.

Para poder alcanzar los valores deseados de NO_x, será necesario la instalación de un Catalizador-Acumulador de NO_x

En la siguiente imagen se puede observar el emplazamiento del catalizador de tres vías y del catalizador-acumulador de NO_x

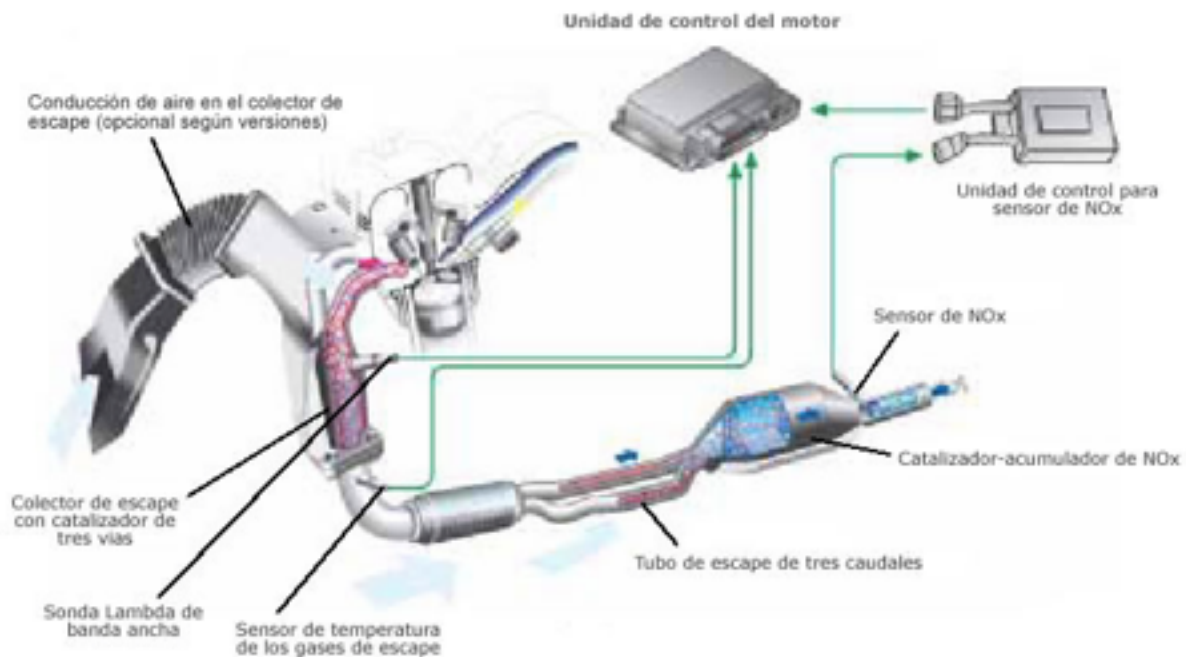


Imagen 5.10: Sistema de escape con TWC y con Catalizador-Acumulador de NOx.
Fuente: Aficionados a la Mecánica [11]

El catalizador-accumulador de NOx será efectivo cuando las temperaturas de los gases de escape estén comprendidas entre 250°C y 500°C. Hasta que no se hayan alcanzado este rango de temperaturas, el catalizador-accumulador trabajará de la misma manera que un catalizador de tres vías y el motor operará en modo homogéneo o con mezcla estequiométrica, es decir, con valores “ $\Lambda = 1$ ”.

En el momento que se hayan alcanzado las temperaturas de operación del catalizador-accumulador, será cuando empiece a trabajar como acumulador de NOx y el motor trabajará en los modos estratificado y homogéneo-pobre.

El catalizador-accumulador está dotado de los mismos materiales y capas que un catalizador de tres vías pero adicionalmente lleva una capa de óxido de bario (BaO) que es el que hace posible el almacenamiento de los NOx.

Durante la fase de acumulación, los NOx se oxidan en el estrato de platino formando dióxido nítrico (NO₂), acto seguido con el óxido de bario (BaO) forman nitrato bórico (Ba(NO₃)₂).

En la siguiente imagen se reflejan las reacciones explicadas anteriormente:



Imagen 5.11: Reacciones fase acumulación en el Catalizador-Acumulador de NOx.
Fuente: Aficionados a la Mecánica [11]

En el momento que el sensor de NOx (ver imagen 5.10) detecte que se ha llegado a unos valores máximos de NOx, será cuando la capacidad de almacenamiento se ha agotado y es el momento de iniciar un ciclo de regeneración de NOx.

Al activarse el ciclo de regeneración de NOx, la unidad de control del motor cambia del modo estratificado-pobre al homogéneo ligeramente enriquecido. Al cambiar de modo, se aumenta el contenido en HC y CO en los gases de escape

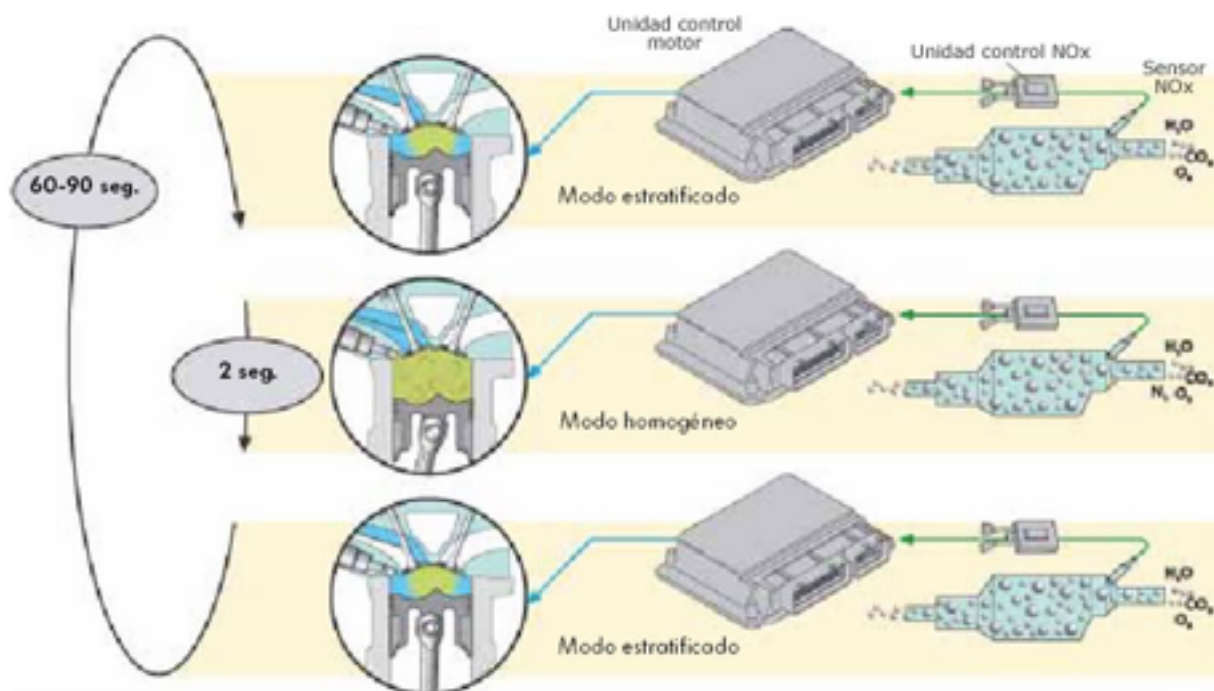


Imagen 5.12: Ciclo de regeneración de NOx en el Catalizador-Acumulador de NOx.
Fuente: Aficionados a la Mecánica [11]

El catalizador-acumulador no puede almacenar NO_x durante más de 90 segundos. Acto seguido se realizará una regeneración que durará entorno a 2 segundos.

Durante la fase de desacumulación de NO_x, se reduce el nitrato bórico (Ba(NO₃)₂) a óxido de bario (BaO) gracias a la reacción con el CO. A partir de aquí se obtiene CO₂ y óxido nítrico. A continuación, el rodio se encargará de reducir los NO_x en nitrógeno (N₂) y el platino de oxidar el CO en CO₂.

En la siguiente imagen se pueden observar las reacciones que se llevan a cabo durante la regeneración de NO_x:

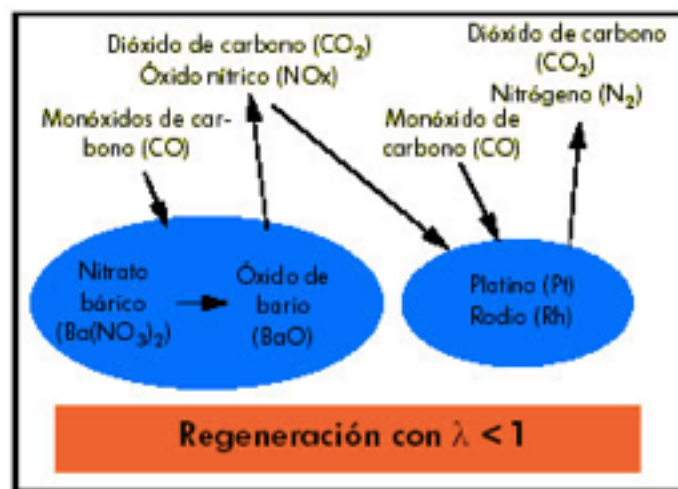


Imagen 5.13: Reacciones fase regeneración de NO_x en el Catalizador-Acumulador de NO_x. Fuente: Aficionados a la Mecánica [11]

En el momento que sea necesario llevar a cabo una cantidad más elevada de regeneraciones de NO_x, es cuando el catalizador-acumulador de NO_x está saturado de azufre. Entonces será necesario llevar a cabo un ciclo de regeneración de azufre.

El azufre contenido por el combustible también reacciona con el material de acumulación en las capas del catalizador-acumulador. Esto hará que se formen sulfatos, como por ejemplo sulfato de bario (BaSO₄).

El ciclo de regeneración de azufre es una operación más compleja ya que el azufre es más resistente a la temperatura y es capaz de permanecer en el catalizador-acumulador incluso durante el ciclo de regeneración de NO_x.

Para poder llevar a cabo un ciclo de regeneración de azufre, será necesario que el vehículo circule a una velocidad mínima para poder comenzar el proceso que dura 2 minutos.

La unidad de control del motor dará la orden para que el motor empiece a funcionar en modo homogéneo para poder subir la temperatura del catalizador-acumulador hasta alcanzar una temperatura superior a los 650°C. Una vez alcanzada dicha temperatura será cuando el sistema sea capaz de hacer reaccionar el azufre acumulado en dióxido de azufre (SO_2).

En la siguiente imagen se pueden observar el ciclo de regeneración de azufre:

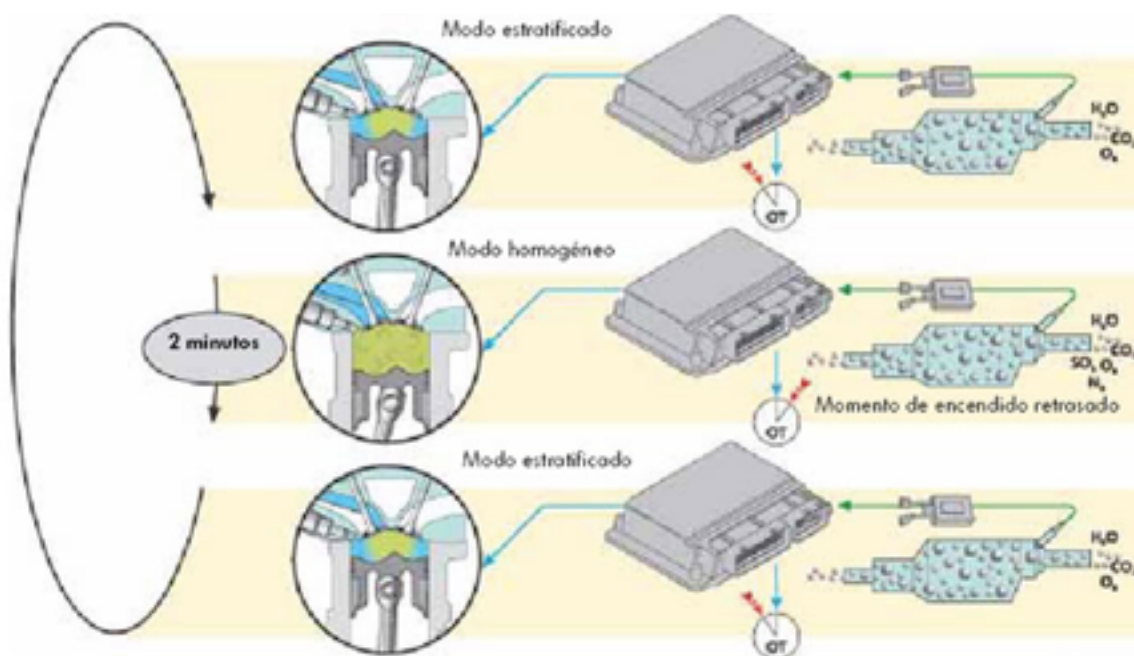


Imagen 5.14: Ciclo de regeneración de azufre en el Catalizador-Acumulador de NO_x .
Fuente: Aficionados a la Mecánica [11]

Con este sistema se pueden reducir los gases contaminantes hasta un 90%.

5.2. MEDIDAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x EN LOS MOTORES CICLO DIESEL

En la siguiente imagen se puede observar la evolución de las diferentes técnicas utilizadas a medida que la normativa ha ido evolucionando para reducir las sustancias contaminantes en los gases expulsados por los motores diesel:

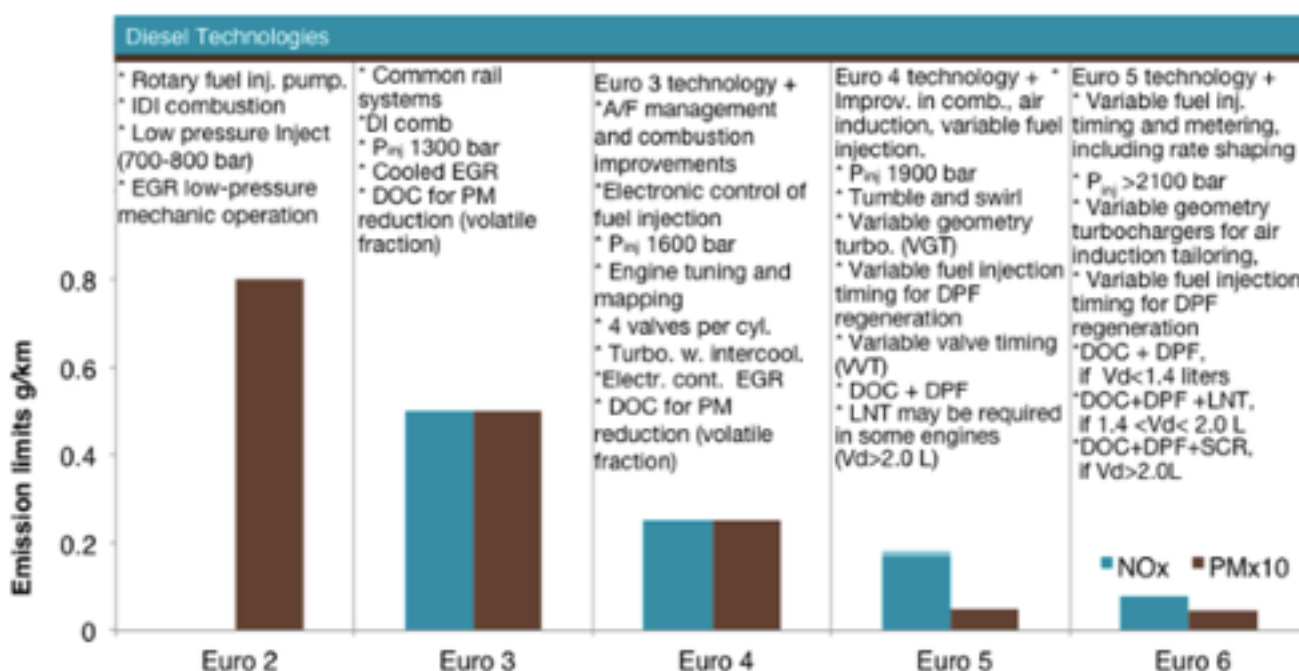


Imagen 5.15: Tecnologías requeridas para el cumplimiento: Diesel. Fuente: TransportPolicy.net [10]

Siguiendo el mismo orden que se ha seguido en los motores de gasolina, para los motores diesel también se separaran las diferentes técnicas utilizadas en medias primarias y medidas secundarias.

5.2.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x EN LOS MOTORES DE CICLO DIESEL

5.2.1.1. CONTROL DE LA COMBUSTIÓN

Igual que en los motores de gasolina se hablaba de retrasar la ignición por chispa para poder retrasar la combustión y de esta manera poder reducir las temperaturas de combustión y reducir la formación de NO_x. El caso de los motores diesel se trataría de llevar a cabo el mismo concepto pero en este caso se trataría de retrasar la inyección de combustible para poder retrasar la combustión del combustible.

Cabe mencionar que en el aspecto de controlar la combustión, hay un fabricante que sobresale sobre todos los demás. Este fabricante es Mazda.

Los ingenieros de Mazda han sido capaces de desarrollar un motor diesel con una baja relación de compresión. Lo llaman tecnología "SKYACTIV". Este motor está trabajando en relaciones 14:1, cuando lo normal sería estar trabajando sobre 16.3:1.

Una vez conseguidos estos valores, se pueden llegar a conseguir unos valores inferiores de NO_x ya que las temperaturas y presiones al llegar al punto muerto superior son inferiores. Por otra parte, aseguran que de esta forma se lleve a cabo una combustión completa y más larga ya que al no tener presiones tan elevadas hace que se pueda llevar a cabo una combustión homogénea. En consecuencia se obtiene más trabajo al tener una carrera de expansión más larga.

En la siguiente imagen se puede ver reflejada la influencia de trabajar con una relación de compresión más baja:

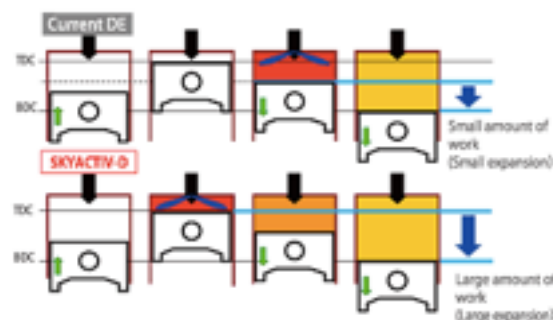


Imagen 5.16: Comparativa carrera expansión tecnología "SKYACTIV" con un diesel convencional. Fuente: Mazda.com [12]

En la siguiente imagen se puede observar que al tener una relación de compresión menor, se evita tener puntos calientes y la combustión es homogénea.

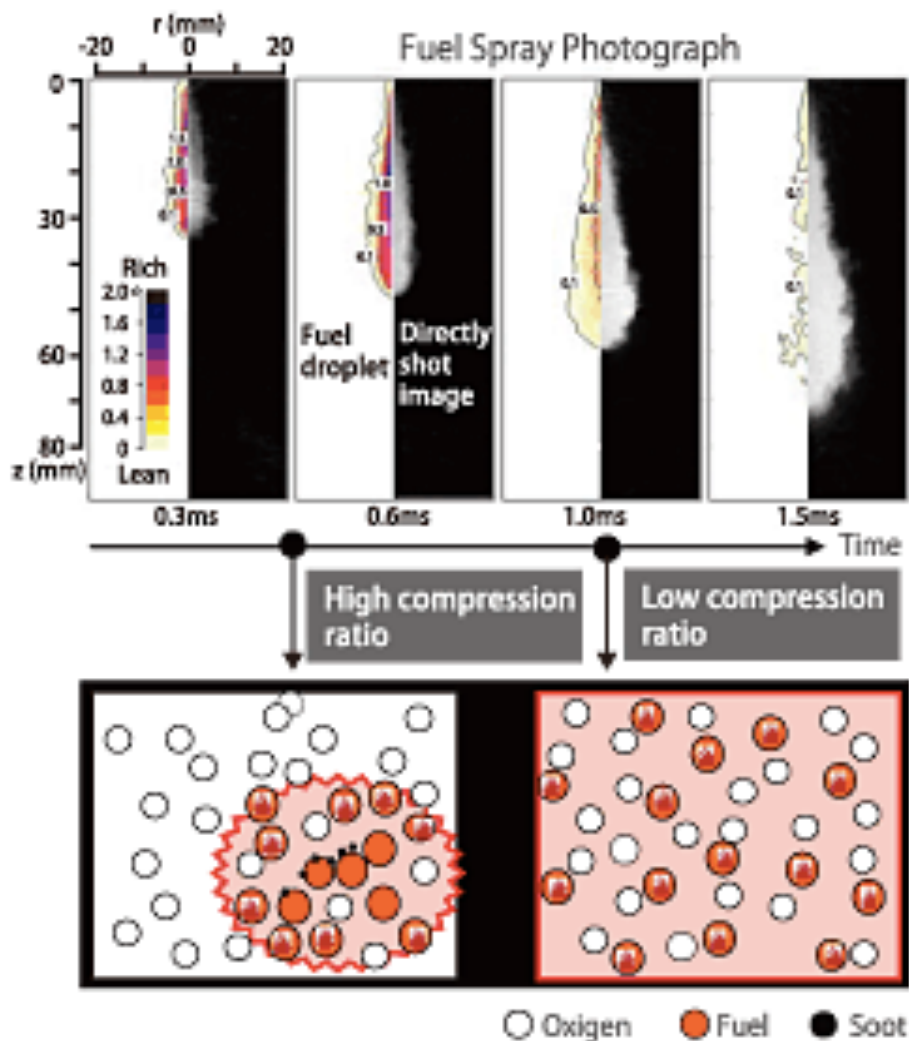


Imagen 5.17: Comparativa relación de compresión alta con relación de compresión baja en un motor diesel. Fuente: Mazda.com [12]

Al tener temperaturas más bajas de operación en el momento en que se arranca el motor, se podrían producir inquemados. Para evitar este problema, las válvulas de escape son válvulas de levantamiento variable. Su función es abrirse parcialmente en la fase de admisión haciendo que parte de los gases retrocedan y de esta manera se aumente la temperatura en la fase de compresión estabilizando la combustión.

5.2.1.2. RECIRCULACIÓN DE LOS GASES DE ESCAPE (EGR, EXHAUST GAS RECIRCULATION)

El concepto y la técnica de la recirculación de los gases de escape para los motores diesel es exactamente la misma que para los motores de gasolina. Para consultar de nuevo esta técnica, véase punto 5.1.1.2.

5.2.2. MEDIDAS SECUNDARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO_x EN LOS MOTORES DE CICLO DIESEL

5.2.2.1. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR, SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION)

La Reducción Catalítica Selectiva (SCR, siglas en inglés) utilizando amoníaco (NH₃) como gas reductor fue patentada en los Estados Unidos por “Engelhard Corporation” en 1957. Los catalizadores originales eran platino o metales del grupo del platino. Estos catalizadores no dieron buenos resultados ya que era necesario operar en un rango concreto de temperaturas en el cual se formaban formas explosivas de nitrato amónico. Un estudio hecho en Japón en 1960 hizo que se desarrollaran catalizadores vanadio/óxidos de titanio los cuales se obtuvieron mejores resultados [13].

El catalizador utilizado en los vehículos diesel desde el 2005 en Europa es el de óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio y con óxido de wolframio como promotor (V₂O₅ - WO₃ / TiO₂). Este catalizador implica los siguientes inconvenientes:

- Alta actividad de oxidación de SO₂ a SO₃, precursor del ácido sulfúrico por reacción con agua.
- Brusca bajada en la actividad y selectividad del catalizador a temperaturas por debajo de los 550°C.
- Toxicidad de las especies de vanadio que comienzan a volatilizar a temperaturas superiores a 650°C.

La elevada actividad de las zeolitas intercambiadas con Cu en el sistema SCR de NO_x, dada a conocer en 1981 por Iwamoto, abrió la puerta al uso de

zeolitas para esta reacción, desde entonces se han utilizado numerosas estructuras zeolíticas (ZSM-5, IM5, BEA, CHA, RHO, FAU, TNU-9, ITQ-27, etc.) intercambiadas con distintos metales de transición siendo los más estudiados el Fe, Cu y Co.

En general estos catalizadores zeolíticos tienen la ventaja de ser activos a menores temperaturas, lo cual es una condición indispensable para su aplicación en vehículos rodados, puesto que la temperatura de los gases de combustión se encuentra en torno a los 300°C. Además, estos catalizadores ofrecen otras ventajas frente al catalizador convencional de vanadio, que se pueden resumir en:

- Propiedades ácidas
- Capacidad de intercambio iónico (metales de transición)
- Alta área específica y tamaño de poro pequeño
- Estabilidad hidrotérmica

Las zeolitas intercambiadas con Cu son de especial interés ya que muestran una elevada conversión de NO_x para una amplia ventana de temperaturas. Aunque la zeolita más estudiada en esta reacción es la zeolita ZSM-5, en los últimos años se han encontrado otras que dan mejores resultados. Así por ejemplo la chabacita (SSZ-13) y la IM5 intercambiadas con Cu han demostrado ser altamente eficientes para llevar a cabo esta reacción. Ambas muestran conversiones de NO_x muy cercanas al 100% para temperaturas en el rango de 200°C a 400°C, así como una elevada actividad en presencia de agua y mayor estabilidad hidrotérmica que las zeolitas ZSM-5 [14].

En el sistema SCR, el agente reductor es el amoníaco. El problema que presenta el amoníaco para uso en fuentes móviles es la dificultad de almacenaje. Por esta razón se utiliza una disolución de urea al 32,5% en agua desmineralizada regulada por la norma ISO 22241. El producto AUS32 (Aqueous Urea Solution) es la marca registrada con el nombre de "Adblue".

El funcionamiento del sistema SCR se basa en bombear el agente reductor "Adblue" hasta un inyector que hará que se inyecte en el flujo de gases de escape del motor. La unidad de control del motor es la encargada de controlar la cantidad necesaria que se tiene que inyectar en el sistema. Para

calcular la cantidad necesaria que se tiene que inyectar, se tendrán en cuenta el modo operativo del motor, la temperatura de los gases de escape y la cantidad de NOx medidos por el sensor de NOx situado en la salida del catalizador del sistema SCR.

En la siguiente imagen se puede observar el sistema SCR:

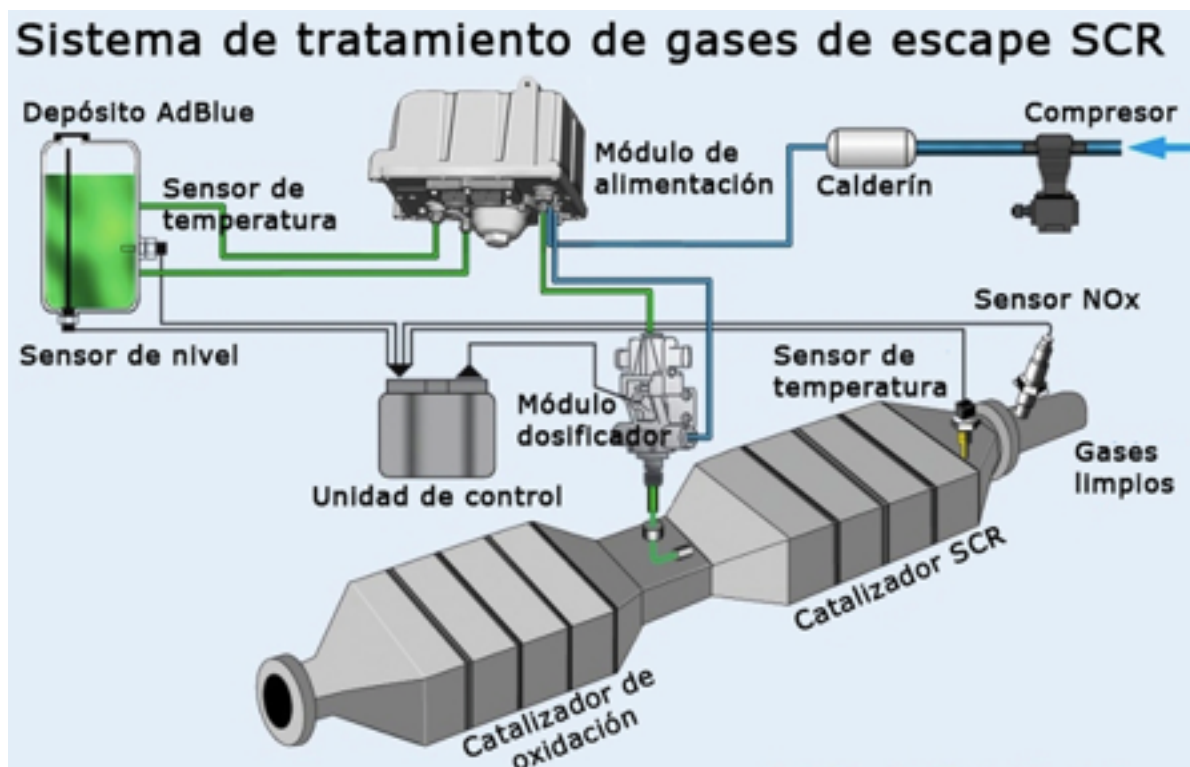


Imagen 5.18: Esquema del sistema SCR. Fuente: Autastec.com [15]

Una vez inyectado el agente reductor, este es arrastrado por los gases y se diluye uniformemente con la ayuda de un mezclador. De camino hacia el catalizador de reducción, en el tramo de hidrólisis, el agente reductor se descompone en amoníaco y dióxido de carbono. En el siguiente tramo de reducción catalítica, el amoníaco reacciona con los óxidos de nitrógeno reduciéndolos a nitrógeno y agua. Y para finalizar, en el tramo de oxidación, los restos de amoníaco se oxidan dando como productos finales oxígeno y agua.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes reacciones que se llevan a cabo en el sistema SCR:

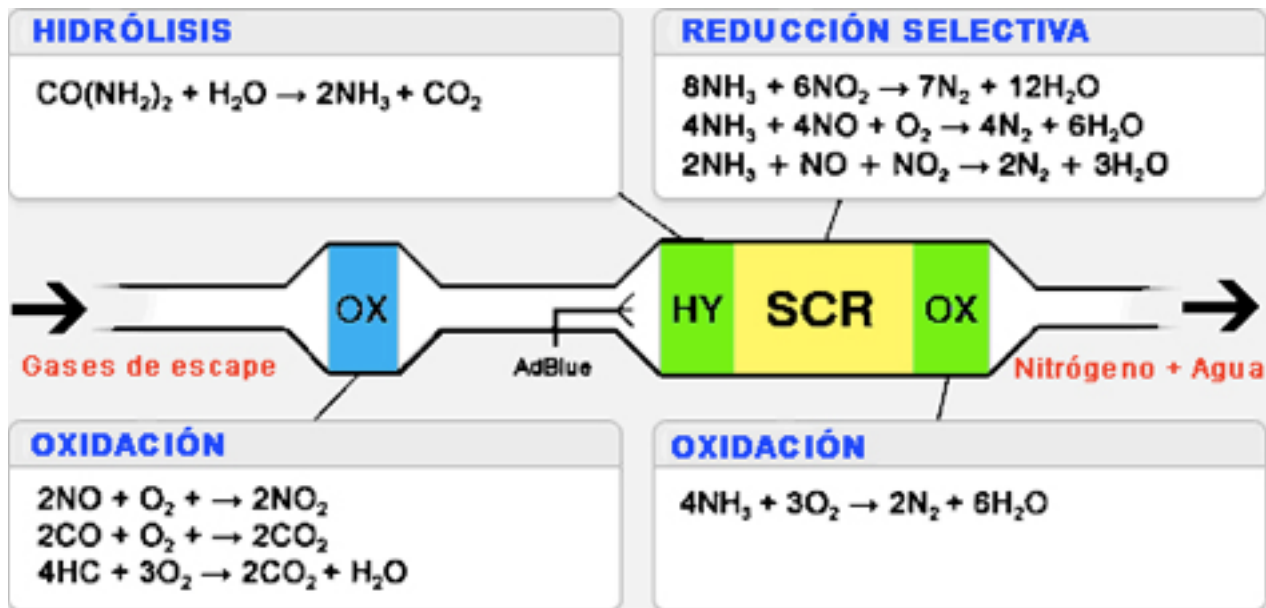


Imagen 5.19: Reacciones del sistema SCR. Fuente: Levas y balancines.blogspot.com [16]

Como se puede observar en la imagen, antes del catalizador SCR se encuentra un catalizador de Oxidación y también se puede encontrar un filtro de partículas (DPF) aunque no aparezca en la imagen. Con la ayuda del filtro de partículas y del sistema SCR se pueden reducir las sustancias contaminantes alrededor de un 80% pudiéndose alcanzar reducciones de hasta el 95% en NO_x.

5.2.2.2. CATALIZADOR-ACUMULADOR O TRAMPA DE NO_x (LNT, LEAN NO_x TRAP)

El concepto y la técnica del catalizador-acumulador o trampa de NO_x para los motores diesel es exactamente la misma que para los motores de gasolina.

Para consultar de nuevo esta técnica, véase punto 5.1.2.2.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes técnicas utilizadas por los principales fabricantes para reducir las emisiones de gases contaminantes:

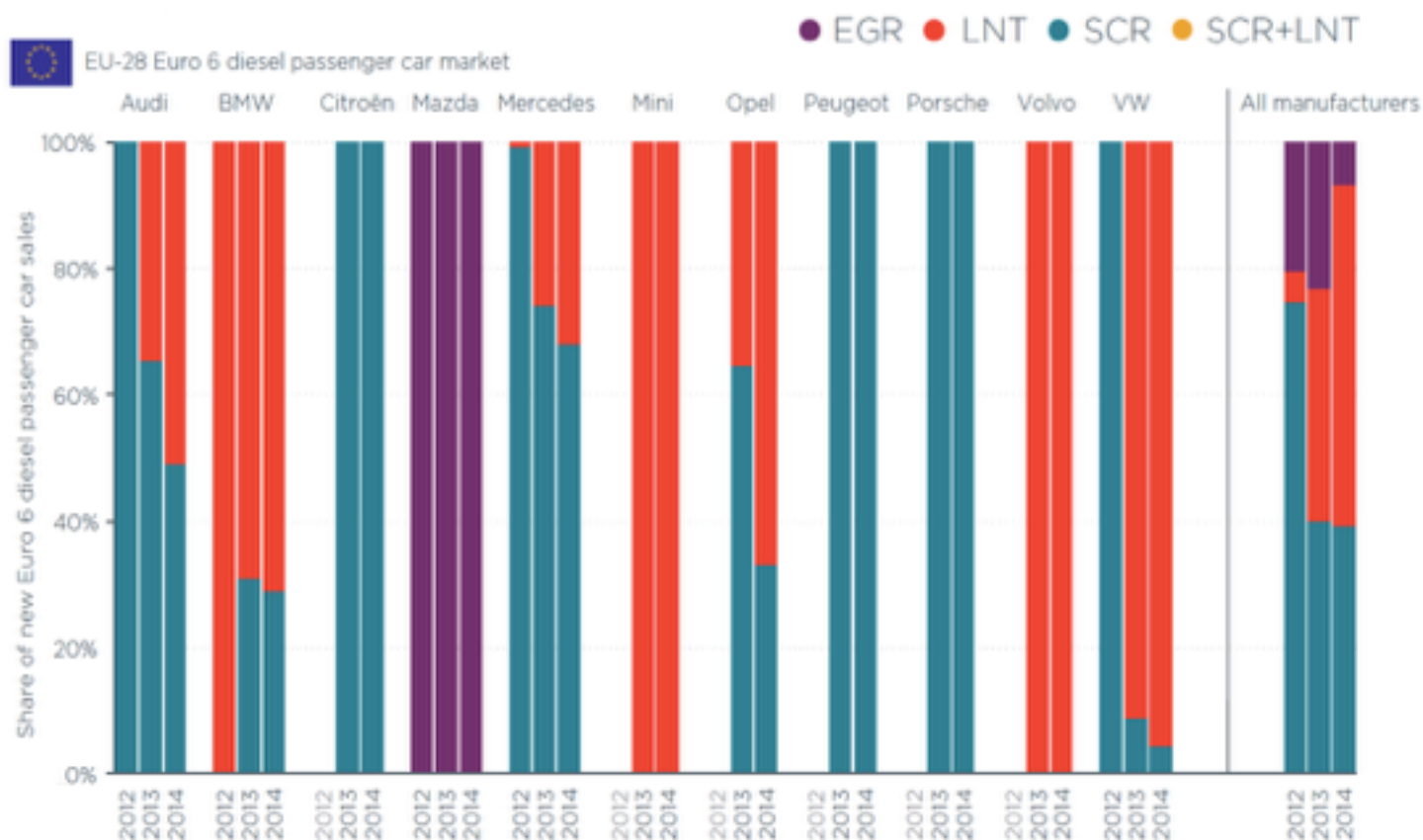


Imagen 5.20: Tecnologías reducción NOx utilizadas por los principales fabricantes de coches diesel. Fuente: NOx Control Technologies for Euro 6 Diesel Passengers Cars [17]

Como se puede observar en la imagen, sólo podemos encontrar un fabricante (Mazda) que es capaz de llegar a los límites establecidos mediante medidas primarias sin ser necesarios tratamientos posteriores a la combustión.

Por otra parte hay una amplia variedad entre el uso del “LNT, Lean NOx Trap” y el “SCR, Selective Catalytic Reduction” entre el resto de los fabricantes. Hay fabricantes que optan solo por una tecnología, en cambio, otros utilizan las dos dependiendo de las necesidades según sus diferentes modelos. Cabe mencionar que aunque no venga reflejado en la imagen, todos los fabricantes también utilizan el sistema “EGR, Exhaust Gas Recirculation” pero no siendo suficiente para reducir los niveles de NOx.

Se puede dar el caso que se combinen el SCR y el LNT pero en este caso solo lo lleva a cabo un fabricante y solo en Estados Unidos. En Europa hasta el momento no se ha dado el caso.

6. NORMATIVA PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES TERRESTRES

En este apartado se van a nombrar las distintas normas que regulan las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera y principalmente los NOx.

Las distintas normas serán nombradas por orden estatal, europeas e internacionales.

6.1. NORMATIVA ESTATAL PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES TERRESTRES

1. Real Decreto Legislativo 1/2016, de 16 de diciembre, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de prevención y control integrados de la contaminación.
2. Real Decreto 815/2013 por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002.
3. Ley 5/2013 por la que se modifican la Ley 16/2002 IPPC y la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados.
4. Real Decreto 102/2011, de 28 de enero. Disposición final primera: Modificación RD 508/2007.
5. Real Decreto 508/2007 de suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y sobre AAI.
6. Ley 34/2007 de Calidad de aire y Protección de la atmósfera.

7. Ley 27/2006 de Acceso a la Información Ambiental.
8. ORDEN ITC/1389/2008, regula los procedimientos de determinación de las emisiones de los contaminantes atmosféricos SO₂, NO_x y partículas, procedentes de grandes instalaciones de combustión, el control de aparatos de medida y el tratamiento y remisión de la información relativa a dichas emisiones.
9. Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación.
10. Guía de la normativa estatal sobre emisiones a la atmósfera (Ley 34/2007 y Real Decreto 100/2011).
11. Real Decreto 100/2011, de 28 de enero. Actualiza anexo 4 Ley 34/2007: CAPCA.
12. Orden MAM/248/2009, de 3 de febrero, por la que se establece el procedimiento y el modelo de notificación de emisiones y transferencias de contaminantes en la Comunidad de Castilla y León.
13. Instrumento de ratificación del Protocolo PRTR.

A continuación se mostrarán los diferentes límites de emisión de NO_x para las grandes instalaciones térmicas (potencia igual o superior a 50 MWt).

Todos los valores límite de emisión se calcularán a una temperatura de 273,15 K, una presión de 101,3 kPa y previa corrección del contenido en vapor de agua de los gases residuales y a un porcentaje normalizado de O₂ del 6% en el caso de combustibles sólidos, del 3% en instalaciones de combustión, distintas de las turbinas de gas y de los motores de gas, que usan combustibles líquidos y gaseosos y del 15% de las turbinas de gas y motores de gas [18].

Los valores indicados en las siguientes tablas, corresponden para las instalaciones que hayan obtenido la autorización de construcción concedida antes del 7 de enero de 2013 y que hayan entrado en funcionamiento antes del 7 de enero del 2014.

Potencia térmica nominal total (MW)	Hulla y lignito y demás combustibles sólidos	Biomasa y turba	Combustibles líquidos
50-100	300 450 ⁽¹⁾	300	450
100-300	200	250	200 ⁽²⁾
> 300	200	200	150 ⁽²⁾

Notas:

(1) En caso de combustión de lignito pulverizado.

(2) El valor límite de 450 mg/Nm³ para la combustión de residuos de destilación y de conversión del refino de petróleo crudo para su propio consumo en instalaciones de combustión de una potencia térmica nominal total no superior a 500 MW, y cuya autorización sustantiva inicial de construcción se haya concedido antes del 27 de noviembre de 2002 o cuyos titulares presentaron una solicitud completa para la concesión de tal autorización sustantiva antes de dicha fecha, siempre que la instalación se haya puesto en funcionamiento no más tarde del 27 de noviembre de 2003.

Tabla 6.1: Valores límite de emisión (mg/Nm³) de NO_x para instalaciones de combustión que utilicen combustibles sólidos o líquidos, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas. Fuente: prtr-es [19]

En instalaciones que utilicen combustibles sólidos con una potencia inferior a 500 MW y no rebasen las 1500 horas de funcionamiento, como media móvil durante un período de cinco años, podrán tener un valor límite de 450 mg/Nm³, siempre y cuando la autorización de construcción se haya concedido antes del 27 de noviembre de 2002 y se haya puesto en marcha antes del 27 de noviembre del 2003 o la autorización de construcción se haya concedido antes del 1 de julio de 1987.

Para las instalaciones nombradas en el párrafo anterior pero que utilicen combustibles líquidos, el límite será de 400 mg/Nm³, siempre y cuando se cumplan las fechas nombradas anteriormente entre los años 2002 y 2003.

En el caso de las turbinas de gas, incluidas las turbinas de gas de ciclo combinado (TGCC), que utilizan destilados ligeros y medios como combustibles líquidos deberán cumplir un valor límite de emisión para NO_x de 90 mg/Nm³ y de 100 mg/Nm³ para CO [20].

No se aplicarán los valores límite de emisión establecidos para las turbinas de gas destinadas a un uso de emergencia que funcionen menos de 500 horas anuales [20].

	NO _x	CO
Instalaciones de combustión alimentadas con gas natural, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas.	100	100
Instalaciones de combustión alimentadas con gas de altos hornos, gas de hornos de coque o gases de bajo poder calorífico procedentes de la gasificación de residuos de refinería con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas.	200 ⁽⁴⁾	–
Instalaciones de combustión alimentadas con otros gases, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas.	200 ⁽⁴⁾	–
Turbinas de gas (incluidas las TGCC), que utilizan gas natural ⁽¹⁾ como combustible.	50 ⁽²⁾⁽³⁾	100
Turbinas de gas (incluidas las TGCC), que utilizan otros gases como combustible.	120	–
Motores de gas.	100	100

Notas:

(1) El gas natural es metano de origen natural que no tenga más del 20% (en volumen) de inertes y otros constituyentes.

(2) 75 mg/Nm³ en los siguientes casos, cuando el rendimiento de la turbina de gas se determina en condiciones ISO para carga base:

1º Turbinas de gas utilizadas en sistemas combinados de calor y electricidad con un rendimiento global superior al 75%.

2º Turbinas de gas utilizadas en instalaciones de ciclo combinado cuyo rendimiento eléctrico global medio anual sea superior al 55%.

3º Turbinas de gas para unidades motrices mecánicas.

(3) Para las turbinas de gas de ciclo único que no entran en ninguna de las categorías mencionadas en la nota (2), pero que tengan un rendimiento superior al 35% –determinado en condiciones ISO para carga base– el valor límite de emisión de NO_x será de 50 *η/35 siendo η el rendimiento de la turbina de gas expresado en porcentaje, determinado en condiciones ISO para carga base.

(4) 300 mg/Nm³ para dichas instalaciones de combustión, de una potencia térmica nominal total no superior a 500 MW y cuya autorización sustantiva inicial de construcción se haya concedido antes del 27 de noviembre de 2002 o cuyos titulares hubieran presentado una solicitud completa para la concesión de tal autorización sustantiva antes de dicha fecha, siempre que la instalación se haya puesto en funcionamiento no más tarde del 27 de noviembre de 2003.

Tabla 6.2: Valores límite de emisión (mg/Nm³) de NO_x y CO para instalaciones de combustión de gas. Fuente: prtr-es [21]

En el caso de las turbinas de gas (incluidas las TGCC), los valores indicados en la tabla anterior, solo se aplicarán en el caso que trabajen a una carga por encima del 70% [21].

En el caso que las turbinas de gas (incluidas las TGCC), con autorizaciones de construcción y puesta en marcha entre las fechas indicadas anteriormente

de 2002 y 2003 no estén en funcionamiento más de 1500 horas anuales, como media móvil durante un período de cinco años, el valor límite para los NO_x será de 150 mg/Nm³ cuando estén alimentadas por gas natural y de 200 mg/Nm³ cuando lo estén por otros gases o por combustibles líquidos.

No se aplicarán los valores límite de emisión para las turbinas de gas y los motores de gas destinados a un uso de emergencia que operen menos de 500 horas de funcionamiento anuales [21].

Las tablas que se mostrarán a continuación, corresponden a instalaciones que han entrado en funcionamiento después del 1 de enero del 2016 o las instalaciones que no han podido ser cubiertas con las tablas anteriores.

Potencia térmica nominal total (MW)	Hulla y lignito y demás combustibles sólidos	Biomasa y turba	Combustibles líquidos
50-100	300 400 ⁽¹⁾	250	300
100-300	200	200	150
> 300	150 200 ⁽¹⁾	150	100

Nota: (1) En caso de combustión de lignito pulverizado.

Tabla 6.3: Valores límite de emisión (mg/Nm³) de NO_x para instalaciones de combustión que utilicen combustibles sólidos o líquidos, con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas en funcionamiento desde el 1 de enero de 2016.

Fuente: prtr-es [22]

Las turbinas de gas (incluidas las TGCC) que utilizan destilados ligeros y medios como combustibles líquidos deberán cumplir un valor límite de emisión para NO_x de 50 mg/Nm³ y de 100 mg/Nm³ para CO [23].

No se aplicarán los valores límite de emisión para las turbinas de gas destinadas a un uso de emergencia que funcionen menos de 500 horas anuales [23].

	NO _x	CO
Instalaciones de combustión distintas de las turbinas de gas y los motores de gas	100	100
Turbinas de gas (incluidas las TGCC)	50 ⁽¹⁾	100
Motores de gas	75	100

Nota: (1) Para las turbinas de gas de ciclo único que tengan un rendimiento superior al 35% –determinado en condiciones ISO para carga base-, el valor límite de emisión de NO_x será de $50 \cdot \eta/35$, siendo η el rendimiento de la turbina de gas expresado en porcentaje, determinado en condiciones ISO para carga base.

Tabla 6.4: Valores límite de emisión (mg/Nm³) de NO_x y CO para instalaciones de combustión de gas en funcionamiento desde el 1 de enero de 2016. Fuente: prtr-es [24]

En el caso de las turbinas de gas (incluidas las TGCC), los valores indicados en la tabla anterior, solo se aplicarán en el caso que trabajen a una carga por encima del 70% [24].

No se aplicarán los valores límite de emisión establecidos en el presente punto a las turbinas de gas y los motores de gas destinados a un uso de emergencia que operen menos de 500 horas de funcionamiento anuales [24].

Todos los valores anteriormente mostrados independientemente de las fechas de autorización de construcción y puesta en marcha, no serán aplicables en las instalaciones de combustión formadas por: motores Diésel y calderas de recuperación en instalaciones destinadas a la producción de pulpa [25]

6.2. NORMATIVA EUROPEA PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES TERRESTRES

1. Reglamento 166/2006 E-PRTR.
2. Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales.
3. Decisión 2012/795 sobre la información que los EEMM deben remitir sobre la aplicación de la Directiva DEI.
4. Decisión 2014/768/UE sobre técnicas de gestión integrada de emisiones aplicadas en las refinerías de petróleo y gas.
5. Directiva 2008/1/CE relativa a la Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC).

6.3. NORMATIVA INTERNACIONAL PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES TERRESTRES

1. PRTR Protocol (UN/ECE) (Protocolo sobre Registros de Emisiones y Transferencia de Contaminantes o en inglés “Pollutant Release and Transfer Registers”).
2. Convenio Aarhus

7. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES TERRESTRES

Después de haber analizado la normativa de emisiones para las instalaciones industriales terrestres, se procederá a analizar las distintas medidas para poder reducir los NO_x en las distintas instalaciones.

Para poder analizar las diferentes técnicas de una forma más organizada, se estudiará la metodología para la reducción de los NO_x en generadores de vapor, turbinas de gas y motores de gas.

7.1. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN GENERADORES DE VAPOR

Las diferentes metodologías serán estudiadas según la manera de la reducción de los NO_x. Por una parte están las medidas primarias, las cuales, son las encargadas de reducir o aminorar la formación de los NO_x durante la combustión del combustible. Y en segundo lugar están las medidas secundarias que serán las encargadas de reducir los NO_x una vez producidos después de la combustión.

7.1.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN GENERADORES DE VAPOR

En los generadores de vapor, las medidas primarias que se pueden llevar a cabo para la reducción de los NO_x son:

- Reducción del exceso de aire
- Combustión escalonada en el hogar
- Quemadores de bajo NO_x
- Reducción de la temperatura de combustión

7.1.1.1. REDUCCIÓN DEL EXCESO DE AIRE

En el caso de la reducción del exceso de aire, es una medida que no requiere de grandes inversiones, sino que se trata de reducir el porcentaje de exceso de aire que se introducirá en el generador de vapor.

Es cierto que si se reduce el exceso de aire queda la posibilidad que se produzcan inquemados y por tanto se reduzca la optimización del combustible.

Por tanto es necesario que la reducción del exceso se realice de una manera controlada para poder estar en una zona de reducción de NOx y al mismo tiempo poder tener una combustión completa del combustible y de esta manera poder aprovechar estos recursos al máximo.

Con esta medida, se pueden llegar a alcanzar reducciones que van desde el 20% hasta el 45% de reducción de NOx.

7.1.1.2. COMBUSTIÓN ESCALONADA EN EL HOGAR

La combustión escalonada en el hogar puede tener diferentes sistemas de escalonamiento como pueden ser:

- Escalonamiento de Aire
- Escalonamiento de Combustible

En el caso del Escalonamiento de Aire, se trata de tener una zona primaria donde se lleva a cabo una falta de oxígeno en la combustión y una zona secundaria con un exceso de oxígeno para asegurar que la combustión del combustible sea completa.

Al tener una cantidad inferior de oxígeno en la zona primaria, la reducción de la temperatura en la combustión es la que hace que sea posible la reducción de los NOx.

Una vez la combustión alcanza la zona secundaria, la combustión acaba siendo completa.

Este fenómeno hace que las altas temperaturas no se lleguen a alcanzar hasta el final de la combustión y no desde el principio haciendo que sea posible la reducción de la formación de los NOx.

De esta manera las reducciones llevadas a cabo pueden ir desde un 20% hasta un 40% en la reducción de NOx.

En la siguiente imagen se pueden observar las zonas primarias y secundarias según si se producen en el hogar o en la zona de la salida del quemador.

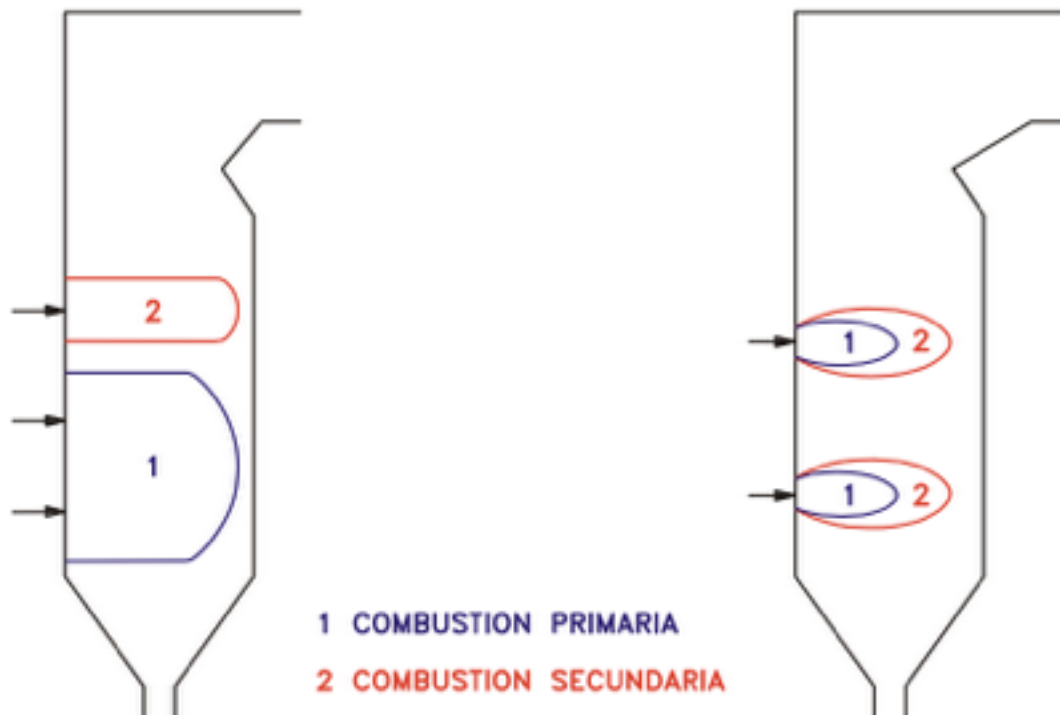


Imagen 7.1: Zonas Primarias y Zonas Secundarias de Combustión.

Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

Para poder tener una buena combustión en la zona secundaria, será necesaria la ayuda del sistema de aire sobre fuegos o “OFA, Overfire Air”. Este sistema está formado por una boquillas instaladas en la parte superior de los quemadores. La función de estas boquillas es hacer que una parte del aire se inyecte por la parte superior y hacer que la combustión sea completa.

En el caso que se tenga que instalar el sistema de aire sobre fuegos en una instalación existente, será necesario llevar a cabo una serie de modificaciones debido a la instalación de las boquillas. Las modificaciones afectarán a la caja de aire y los tubos de pared todo ello debido a la reconducción del aire y a la instalación de las boquillas.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes entradas de aire para la combustión secundaria.

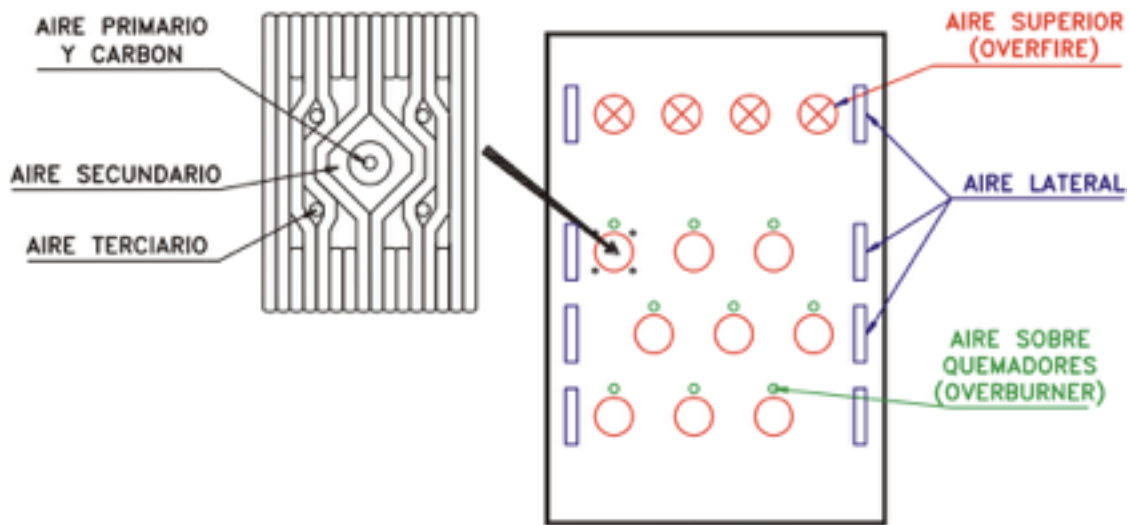


Imagen 7.2: Localización entradas de aire para la combustión secundaria en pared de hogar y quemadores de pared. Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes modificaciones para un generador de vapor con quemadores tangenciales.

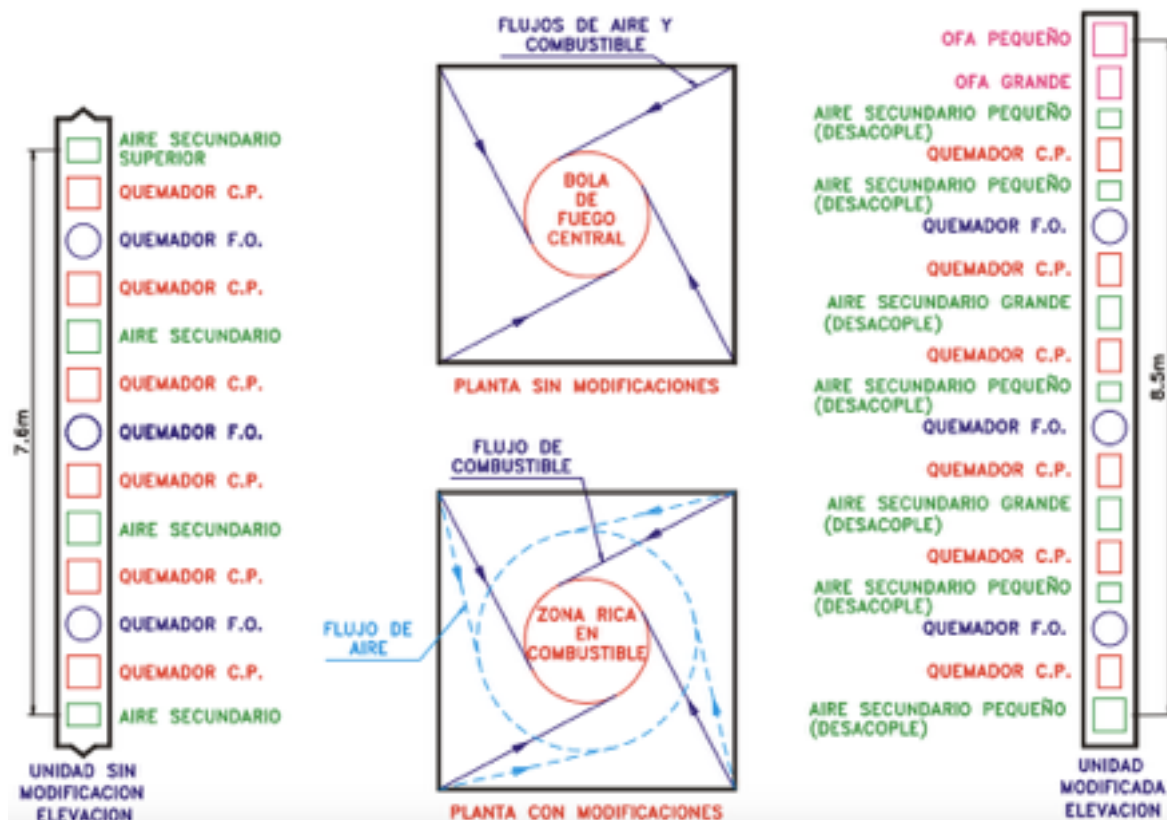


Imagen 7.3: Modificaciones para un generador de vapor con quemadores tangenciales.
Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

Para el Escalonamiento del Combustible las técnicas utilizadas son las siguientes:

- Combustión parcial o “BBF, Biased Burner Firing”
- Quemadores fuera de servicio o “BOOS, Burners Out Of Service”

En el caso de la combustión parcial o “BBF”, lo que se hace es aumentar la carga de combustible en los quemadores inferiores haciendo que estos trabajen con un porcentaje mayor de combustible que de aire y los quemadores superiores trabajen con un porcentaje inferior de combustible pero superior en aire. Por lo tanto, sería el mismo procedimiento que en el escalonamiento del aire pero en este caso modificando el combustible.

En el caso de los quemadores fuera de servicio o “BOOS”, se trata de aumentar la carga de combustible en los quemadores inferiores y no poner en servicio los quemadores superiores, sino que en este caso los quemadores superiores actuarían como si se tratara del sistema de aire sobre fuegos o “OFA” introduciendo solo aire en el generador de vapor.

Esta técnica solo se podría llevar a cabo en generadores de vapor con quemadores de pared ya que en el caso de generadores de vapor con quemadores tangenciales, la bola de fuego podría verse desplazada o desestabilizada.

En ambos casos se podrán llevar a cabo dependiendo de la carga necesaria en el momento de operación de los generadores de vapor. En el caso que haya la necesidad de operar a plena carga, será necesario poner en servicio los quemadores fuera de servicio o que trabajen en condiciones normales y no en condiciones bajas de combustible. Todo ello será debido a que el resto de quemadores no serán capaces de poder asumir la carga de los que se han modificado sus condiciones o se han parado.

Con estas técnicas se pueden llegar a conseguir reducciones que van del 40% hasta el 60% de NOx.

7.1.1.3. QUEMADORES DE BAJO NO_x

En los quemadores convencionales, la mezcla de combustible y aire es introducida en el generador de vapor en el mismo punto, haciendo que se alcance el pico de temperatura de llama muy rápidamente y haciendo que se formen una gran cantidad de NO_x.

En el caso de los quemadores de bajo NO_x, la combustión se realiza en tres fases. En la primera fase, la combustión se lleva a cabo con una mezcla rica en combustible y pobre en aire donde una parte de NO_x son formados. A continuación, la segunda fase se forma mediante una zona de reducción donde los hidrocarburos no quemados reaccionan con los NO_x formados en la primera fase. Y finalmente, en la tercera fase se lleva a cabo una combustión final del combustible que no se ha quemado en las fases anteriores.

En la siguiente imagen se puede observar un quemador de bajo NO_x:

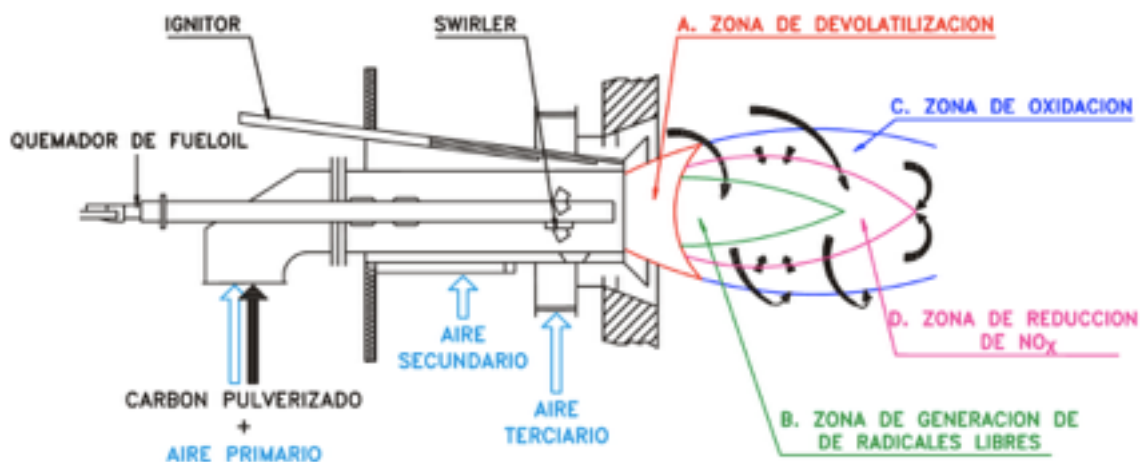


Imagen 7.4: Quemador de Bajo NO_x. Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

En la imagen se pueden observar las zonas A, B, C y D. La zona A vendría a ser el cono de entrada de la mezcla de combustible y aire en el generador de vapor. Las zonas B, C y D son las tres fases que se llevan a cabo durante la combustión en este tipo de quemadores explicadas anteriormente.

7.1.1.4. REDUCCIÓN DE LA TEMPERATURA DE COMBUSTIÓN

La reducción de la temperatura de combustión se puede reducir mediante dos técnicas:

- Reducción del Precalentamiento del Aire
- Recirculación de Gases de Combustión

En el caso de la Reducción del Precalentamiento del Aire, se trata de reducir la temperatura del aire de entrada en el generador de vapor donde este ha sido precalentado en el precalentador de aire mediante el aprovechamiento del calor residual de los gases de la combustión antes de ser expulsados por la chimenea. Reduciendo la temperatura ya se está favoreciendo la reducción de la formación de los NOx.

El inconveniente de esta medida es que se reduce el rendimiento térmico ya que una parte del calor de los gases no se puede aprovechar.

Con esta medida se pueden llegar a reducir los NOx entre un 5% y un 15%.

En el caso de la Recirculación de Gases de Combustión, su función es la de recircular una parte de los gases de combustión mezclados con el aire que se introducirá en el generador de vapor. El objetivo es reducir la cantidad de oxígeno y de esta manera se reduce la temperatura pico que se producirá en la llama.

Cuanto más gases se recirculen, más se podrá reducir la temperatura, aunque, la cantidad de gases recirculados no debería ser mayor del 30% ya que al reducir demasiado la cantidad de oxígeno, no se podrá llevar a cabo una combustión completa y por contra se tendrán inquemados.

En el caso que se quemen combustibles sólidos, será necesaria la separación de las partículas volantes o cenizas antes de la recirculación ya que podrían perjudicar la operación del generador de vapor.

Con esta medida se pueden llegar a conseguir reducciones del 10% hasta el 40% de NOx.

En la siguiente imagen se pueden observar las medidas explicadas anteriormente:

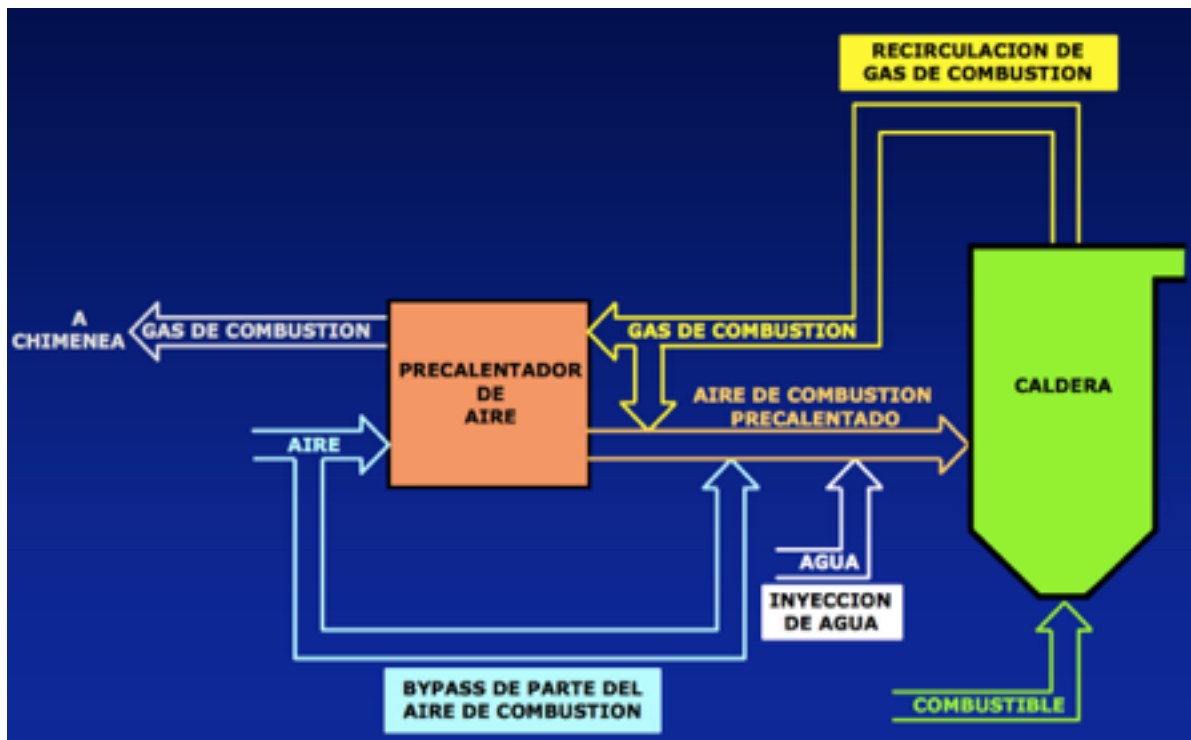


Imagen 7.5: Reducción del Precalentamiento del Aire y Recirculación de Gases de Combustión. Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

En la anterior imagen se puede observar como las dos técnicas explicadas anteriormente se pueden llevar a cabo las dos al mismo tiempo.

En el caso de la Reducción del Precalentamiento del Aire, mediante un bypass del precalentador de aire, una parte del aire ya no sería calentado y ayudaría en la reducción de la temperatura.

Por otra parte, si la temperatura del aire de entrada junto con los gases recirculados fuera demasiado elevada, se podría realizar una inyección de agua mediante unos pulverizadores y de esta manera se podría controlar mejor la temperatura de entrada del aire en el generador de vapor.

7.1.2. MEDIDAS SECUNDARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN GENERADORES DE VAPOR

Las medidas secundarias para la reducción de los NO_x en generadores de vapor son:

- Reducción No Catalítica Selectiva o “SNCR, Selective Non-Catalytic Reduction”
- Reducción Catalítica Selectiva o “SCR, Selective Catalytic Reduction”

7.1.2.1. REDUCCIÓN NO CATALÍTICA SELECTIVA (SNCR, SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION)

El sistema de Reducción No Catalítica Selectiva se basa en la inyección de amoníaco o urea en el flujo de gases. Para poder tener una buena reacción del agente reductor es necesario que la inyección se produzca en un rango de temperaturas comprendido entre 900°C y 1100°C.

En el caso que no se pueda operar la instalación en el rango de temperaturas citadas anteriormente, se pueden producir problemas como la no reacción del amoníaco en caso de bajas temperaturas y la oxidación del este en el caso de ser demasiado altas.

La reacción incompleta del amoníaco hará que se produzca sulfato amónico y consecuentemente este pueda dañar la instalación.

La reacción que se lleva a cabo en el caso que se inyecte amoníaco es la siguiente:



En el caso que se inyectara urea, la reacción sería la siguiente:



Al tratarse de un proceso no catalítico, la mayor ventaja es que no es necesario la instalación de un catalizador, con lo cual, el coste de la instalación del sistema y el mantenimiento se ve reducido considerablemente.

Con este sistema se pueden llegar a alcanzar reducciones que van desde el 30% hasta el 50%.

En la siguiente imagen se pueden observar los distintos puntos en los que se podría llevar la inyección del agente reductor.

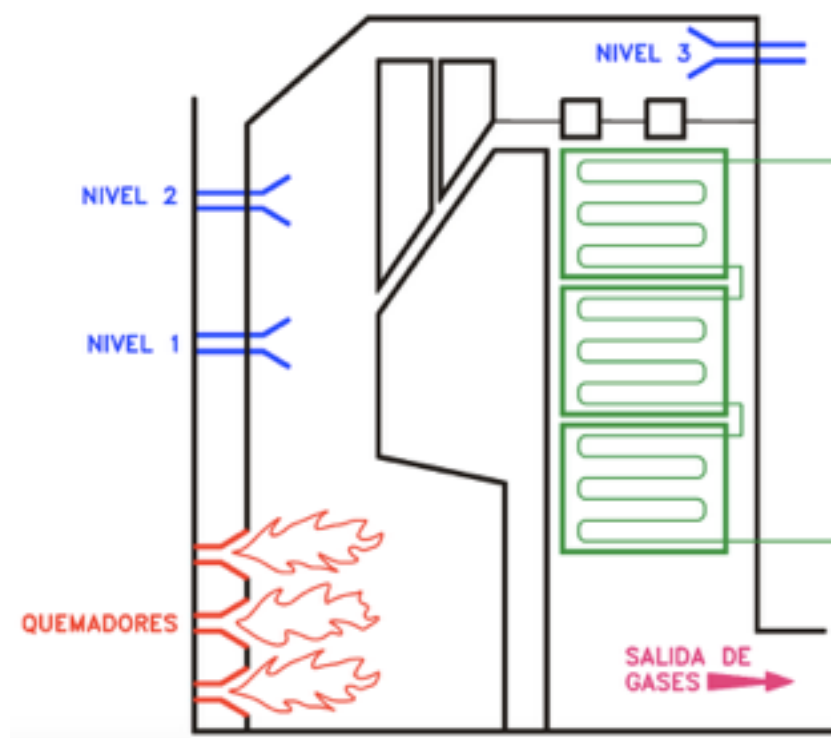


Imagen 7.6: Niveles de inyección en un sistema SNCR.
Fuente: I Jornadas Cátedra E.ON España [26]

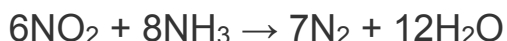
7.1.2.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR, SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION)

El sistema de Reducción Catalítica Selectiva se basa en la inyección de amoníaco o urea pero en este caso necesita la ayuda de un catalizador para poder llevar a cabo la reducción de los NOx.

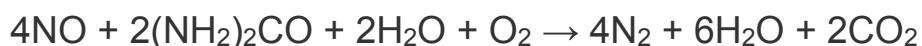
Los catalizadores utilizados en este tipo de instalaciones pueden ser metálicos como TiO₂, V₂O₅, Pt, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu o Ba y todos ellos soportados sobre alúmina (Al₂O₃). Por otra parte también los podemos encontrar formados por zeolitas o incluso por carbón activo.

Dependiendo del catalizador que tenga instalado la instalación, el rango de temperaturas de los gases de escape para la operación de la instalación SCR podrá variar desde los 170°C hasta los 510°C.

En el caso que se utilice amoníaco como agente reductor, se llevarán a cabo las siguientes reacciones:



Si el agente reductor es la urea, las reacciones serán las siguientes:



Dependiendo de donde esté instalado el sistema SCR, se pueden tener tres diferentes configuraciones:

- Sistema con alta cantidad de polvo
- Sistema con baja cantidad de polvo
- Sistema al final de la planta

En el Sistema con Alta Cantidad de Polvo, los gases arrastrarán una gran cantidad de cenizas y posibles inquemados que podrán producir una serie de problemas en el sistema SCR, ya que no han sido eliminados con anterioridad, como abrasión y deposición debido a los materiales arrastrados. Por consiguiente, podrán reducir el tiempo de vida del catalizador. Otro inconveniente que puede tener esta configuración, será el sulfato amónico formado en el caso que el agente reductor no haya reaccionado por completo afectando a muchas partes de la instalación antes que los gases hayan sido expulsados a la atmósfera. Por otra parte, en este punto no habrá problemas por bajas temperaturas en los gases. Las temperaturas de operación van desde los 280°C hasta los 430°C.

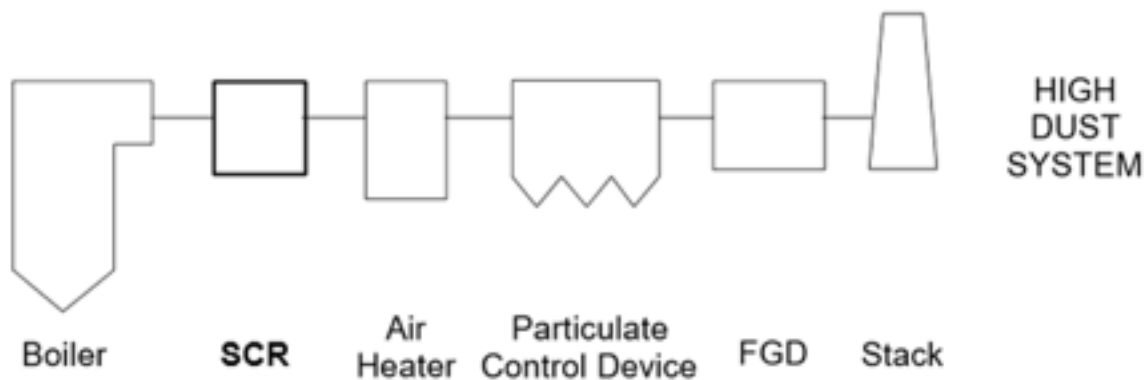


Imagen 7.7: Sistema SCR con Alta Cantidad de Polvo. Fuente: TFTEI [5]

Como se puede observar en la imagen anterior, el sistema de eliminación de partículas se encuentra posterior al calentador de aire y anterior al sistema de desulfuración.

En el Sistema con Baja Cantidad de Polvo, en este caso los problemas de partículas e inquemados son evitados ya que se han eliminado antes que lleguen al sistema SCR. Los problemas que pueda causar el agente reductor sin reaccionar por completo podrán estar presentes también en esta configuración. En este caso tampoco habrá problemas de temperatura de gases. Las temperaturas de operación van desde los 280°C hasta los 430°C.

En la siguiente imagen se puede observar un Sistema con Baja Cantidad de Polvo:

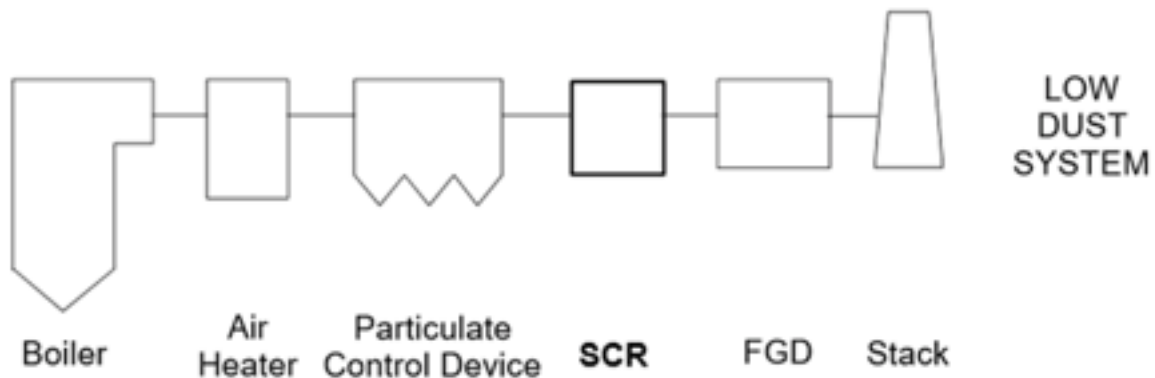


Imagen 7.8: Sistema SCR con Baja Cantidad de Polvo. Fuente: TFTEI [5]

En el Sistema al Final de la Planta, las temperaturas de operación son bastante más reducidas en comparación con los sistemas anteriores. El rango de temperaturas va desde los 160°C hasta los 350°C.

En este caso también llegarán los gases libres de partículas alargando la vida útil del catalizador.

Al tener bajas temperaturas en los gases, será necesario un período de calentamiento hasta alcanzar la temperatura óptima de operación. En el caso que se opere con bajas temperaturas habrá la posibilidad que se produzca sulfato amónico debido al agente reactivo que no ha podido reaccionar completamente.

En la siguiente imagen se puede observar un Sistema al Final de la Planta:

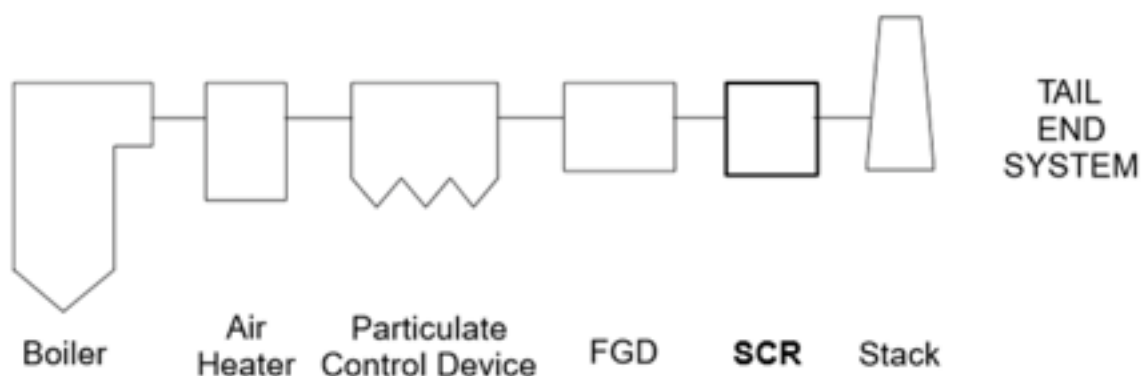


Imagen 7.9: Sistema SCR al final de Planta. Fuente: TFTEI [5]

Como se puede observar en la imagen, la planta SCR está situada justo antes de la chimenea. En este caso, las partículas y los óxidos de azufre ya han sido tratados antes de llegar a la planta SCR.

El tiempo de vida de los catalizadores puede variar entre 40000 y 80000 horas de operación. En el caso de instalaciones que queman carbón, su vida útil podría ir desde los 6 hasta los 10 años. En el caso de quemarse gas o combustibles líquidos, su vida útil puede variar desde los 8 hasta los 12 años.

Algunos catalizadores pueden ser regenerados hasta cuatro veces. De esta forma la vida útil del catalizador puede llegar a los 20 años.

Con el sistema SCR se pueden llegar a alcanzar reducciones que van desde el 80% hasta el 95%.

7.2. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN TURBINAS DE GAS

A continuación se va a proceder a estudiar las distintas formas de reducir los NO_x en las turbinas de gas. Para separar las distintas técnicas utilizadas, se distribuirán en dos grupos. En primer lugar se explicarán las medidas primarias utilizadas para la reducción de los NO_x antes que estos se produzcan y en segundo lugar encontramos las medidas secundarias, las cuales son las encargadas de reducir los NO_x una vez producidos después de la combustión pero antes de tirar los gases a la atmósfera.

7.2.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN TURBINAS DE GAS

Las medidas primarias que se pueden llevar a cabo en las turbinas de gas para la reducción de los NO_x son:

- Inyección de agua o de vapor
- Humidificación en cascada
- Quemadores secos bajos en NO_x
- Quemadores catalíticos

7.2.1.1. INYECCIÓN DE AGUA O VAPOR

En el caso de Inyección de Agua, se inyecta agua desmineralizada antes de la cámara de combustión. La cantidad de agua que se añade al aire procedente del compresor es la necesaria para que el aire se sature.

La inyección de agua ayuda a bajar la temperatura de entrada del aire en la cámara de combustión y con ello también se ve reducida la temperatura de combustión ayudando a reducir la producción de NO_x.

Por otra parte, la inyección de agua produce un incremento de la potencia de la turbina gracias al incremento del flujo de masa que pasa a través de la turbina sin tener que incrementar la potencia del compresor.

Una turbina de gas con inyección de agua también es conocida como un ciclo evaporativo-regenerativo.

En la siguiente imagen se puede observar una turbina de gas con un sistema de inyección de agua:

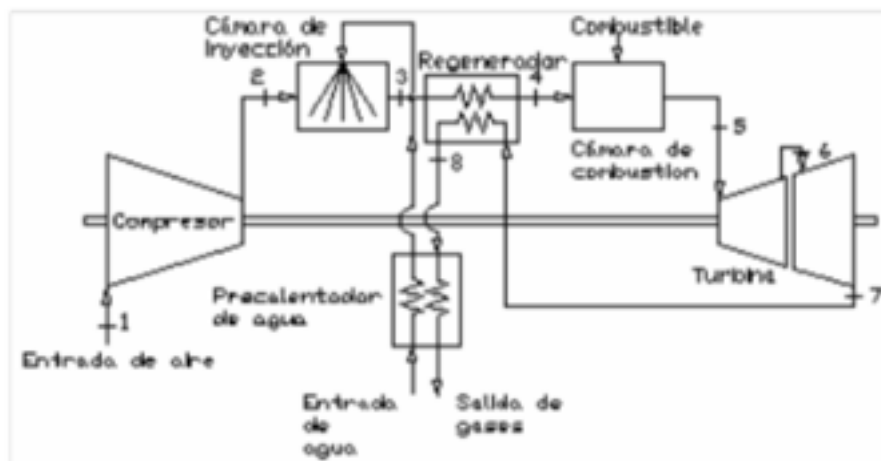


Imagen 7.10: Turbina de Gas con Inyección de Agua.

Fuente: Técnicas para controlar las emisiones de NO_x en turbinas de gas [27]

Por otra parte, en lugar de inyección de agua, se puede inyectar vapor sobrecalentado en la cámara de combustión.

El vapor sobrecalentado procede de un recuperador de calor donde se aprovecha el calor residual de los gases de la turbina de gas una vez ya han trabajado en ella.

En la siguiente imagen se puede observar una turbina de gas con inyección de vapor:

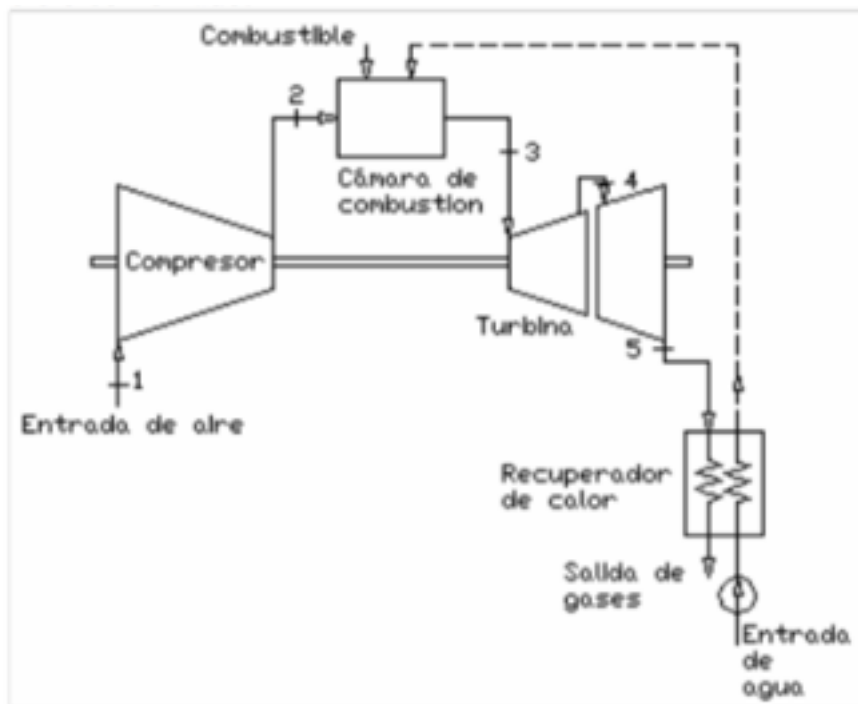


Imagen 7.11: Turbina de Gas con Inyección de Vapor.

Fuente: Técnicas para controlar las emisiones de NOx en turbinas de gas [27]

7.2.1.2. HUMIDIFICACIÓN EN CASCADA

En este sistema se trata de saturar el aire procedente de los compresores. Como su nombre indica, los compresores están situados en forma de cascada.

Como se puede observar en la imagen mostrada a continuación, después de cada salida de un compresor se encuentra un intercambiador de calor donde se enfría el aire comprimido antes de volver a ser comprimido en el próximo compresor.

El agua que enfría el aire en los intercambiadores de calor procede del saturador de aire. Una vez el agua sale de los intercambiadores de calor con una cierta temperatura después de enfriar el aire, será calentada en un calentador de agua donde se aprovechará el calor residual procedente de los gases que han trabajado en la turbina de gas y ya han pasado por el regenerador.

El aire que ha sido comprimido en varias etapas es calentado en el regenerador después de haber pasado por el saturador de aire antes de llegar a la cámara de combustión.

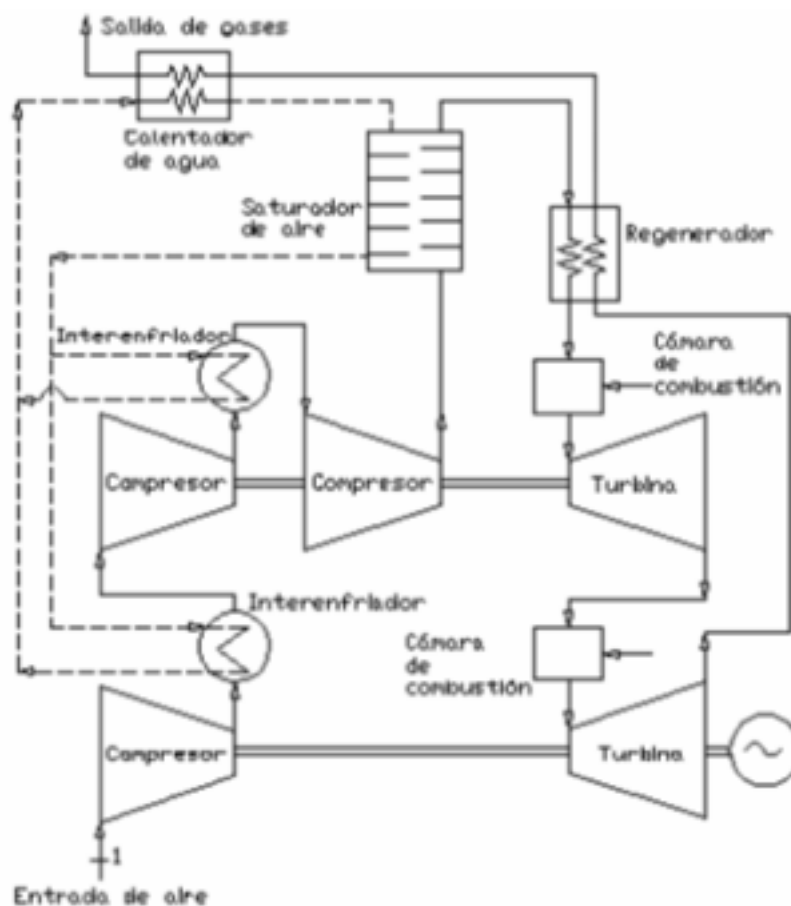


Imagen 7.12: Turbina de Gas con Humidificación en Cascada.

Fuente: Técnicas para controlar las emisiones de NO_x en turbinas de gas [27]

7.2.1.3. QUEMADORES SECOS BAJOS EN NO_x

El nombre de quemadores secos es debido a que la reducción de NO_x viene dada sin inyección de agua.

La función de los quemadores secos es llevar a cabo una modificación en la combustión para disminuir la producción de NO_x.

Se pueden distinguir cuatro tipos diferentes de modificaciones en la combustión:

- Combustión Pobre: En este caso se trata de llevar a cabo una combustión pobre en combustible. Con lo que, el exceso de aire hará que enfríe la temperatura pico de llama haciendo que se disminuya la producción de NO_x.
- Reducción del Tiempo de Combustión: En los quemadores convencionales de las turbinas de gas, los gases de la combustión a alta temperatura son enfriados mediante dilución de aire antes de entrar en la turbina. Reduciendo el tiempo de combustión y su posterior dilución con aire, hace que las temperaturas altas se vean reducidas en el tiempo y por lo tanto la reducción de NO_x se vea reflejada.
- Quemadores de Premezclado Pobre: En los quemadores de premezclado pobre, la mezcla aire-combustible se lleva a cabo antes de ser introducida en la zona de combustión. Esta mezcla ya premezclada y pobre es la causante de reducir la temperatura de combustión y con ello la reducción de la formación de NO_x.
- Quemadores de Dos Etapas: En este tipo de quemadores se lleva a cabo la combustión en dos zonas: la zona primaria y la zona secundaria. En la zona primaria se encuentra una mezcla rica en combustible y pobre en aire, con lo que, al tener menos cantidad de oxígeno se reduce la temperatura de combustión pero por contra hay una parte del combustible que no se quema. En la zona secundaria es donde se tiene una zona rica en aire pero pobre en combustible. Esta zona secundaria al ser rica en aire hace que se disminuya la temperatura de la combustión y además ayuda a que acabe de quemarse el combustible que no se quemó en la

zona primaria. La disminución de la temperatura de combustión y la reducción del tiempo de la temperatura pico de llama hacen que la reducción de los NOx se vea favorecida.

7.2.1.4. QUEMADORES CATALÍTICOS

En el proceso de combustión catalítica se lleva a cabo la combustión del combustible sin necesidad de llama. Debido a la ausencia de llama en el proceso, hace que la temperatura se vea reducida considerablemente pero sin perjudicar a la energía liberada ya que es la misma que en un proceso de combustión convencional. Debido a la reducción tan drástica en la temperatura, la formación de los NOx se ve reducida en gran cantidad.

El causante que se pueda llevar a cabo este proceso es el catalizador. El catalizador está compuesto con paladio de base junto con la presencia de rodio y platino.

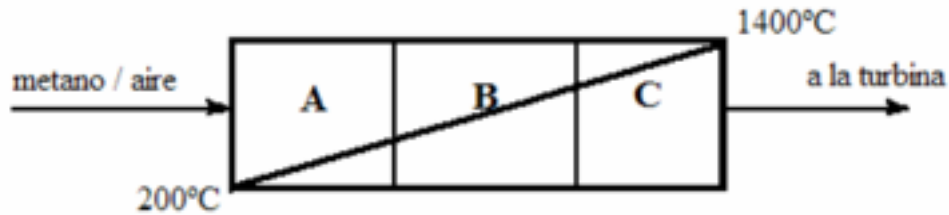
La combustión consta de tres etapas: Precombustión, Combustión Catalítica y Combustión Homogénea.

En la Precombustión (A), con la ayuda de un prequemador se calienta la temperatura de la mezcla aire-gas hasta alcanzar la temperatura en la que el catalizador se active. Este proceso se lleva a cabo en las situaciones de baja carga donde una pequeña parte de combustible se consume en el prequemador.

En la fase de Combustión Catalítica (B), se lleva a cabo la combustión a temperaturas bajas haciendo que se reduzca la formación de NOx. En esta fase no se consume todo el combustible ya que haría que las temperaturas aumentaran de forma considerable pudiendo degradar el catalizador.

Y por último en la fase de Combustión Homogénea (C), el combustible que no se ha consumido anteriormente es quemado en esta última fase en una mezcla pobre de combustible. Se obtiene una llama estable debido a la temperatura de entrada obtenida con la combustión catalítica anterior.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes etapas explicadas anteriormente:



*Imagen 7.13: Fases de un Quemador Catalítico para una Turbina de Gas.
Fuente: Combustión Catalítica para Turbinas de Gas [28]*

7.2.2. MEDIDAS SECUNDARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN TURBINAS DE GAS

En el caso de medidas secundarias para reducir los NO_x producidos en las turbinas de gas después de la combustión son:

- Reducción Catalítica Selectiva o SCR siendo sus siglas en inglés
- Método SCONO_xTM

7.2.2.1. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR, SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION)

En este caso, la técnica de Reducción Catalítica Selectiva se basa en la inyección de amoníaco o urea para hacer reaccionar los NO_x y que estos se reduzcan en nitrógeno y agua.

Para poder consultar el proceso de SCR más detalladamente véase punto 5.2.2.1. ó 7.1.2.2.

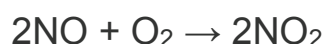
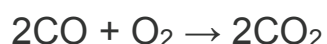
7.2.2.2. MÉTODO SCONOX™

El método SCONOX™ se basa en el proceso de absorción catalítica de los NOx.

A diferencia del sistema SCR, este proceso no necesita de la ayuda de ningún agente reactivo para poder reducir los NOx, además es capaz de reducir el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (COV).

El catalizador está formado por un sustrato de cerámica, el cual está recubierto por una capa de soporte de óxido de aluminio (Al₂O₃) y a continuación lleva una capa catalítica activa de metales preciosos. Estos metales son: platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh). El platino y el paladio son los encargados de oxidar el CO y los COV y el rodio es el encargado de reducir los NOx a nitrógeno. Además de los nombrados anteriormente, el elemento absorbente de los NOx será el potasio (K).

Las reacciones de oxidación que se llevarán a cabo serán las siguientes:



La reacción de absorción es la siguiente:

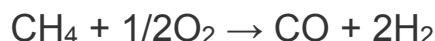


Para la regeneración de la parte absorbente una vez haya llegado al límite de acumulación, será necesaria una mezcla de vapor sobrecalentado e hidrógeno que se producirá in situ utilizando el mismo combustible en el caso que se queme gas natural.

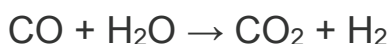
Por una parte, en el caso que las temperaturas de operación sean superiores a 230°C, el hidrógeno necesario para la regeneración puede ser producido in situ.

Para ello una pequeña parte del gas natural será dirigido a una unidad separada mediante vapor o aire donde los gases resultantes serán introducidos en el catalizador para su regeneración.

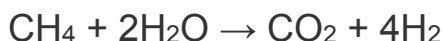
Las reacciones que se producirán en la unidad separada serán: la conversión del gas natural mediante oxidación parcial:



seguida de la conversión del monóxido de carbono junto con vapor en un catalizador de baja temperatura:



Por otra parte, el gas regenerador se podría producir mediante el reformado del gas natural con vapor:



Una vez obtenido el gas regenerador, este no podrá tener una proporción superior al 4% de hidrógeno, con lo que, será diluido con vapor.

La reacción de regeneración es la siguiente:



En la reacción anterior se puede observar como los nitritos y nitratos de potasio reaccionan con el gas regenerador para formar carbonato potásico, el cuál estaba en la capa del catalizador como absorbente. Una vez regenerado, puede empezar de nuevo el ciclo oxidación-absorción.

El proceso de regeneración es un proceso crítico ya que es necesario que se lleve a cabo en una atmósfera libre de oxígeno. Para que el proceso se pueda llevar a cabo, el sistema cuenta con una serie de secciones. Estas secciones pueden ser aisladas mediante unas compuertas en la entrada y la salida de cada sección del catalizador. De esta forma durante la operación del sistema siempre habrá secciones trabajando y secciones regenerando.

En la siguiente imagen se puede observar el sistema SCONOx para una turbina de gas:

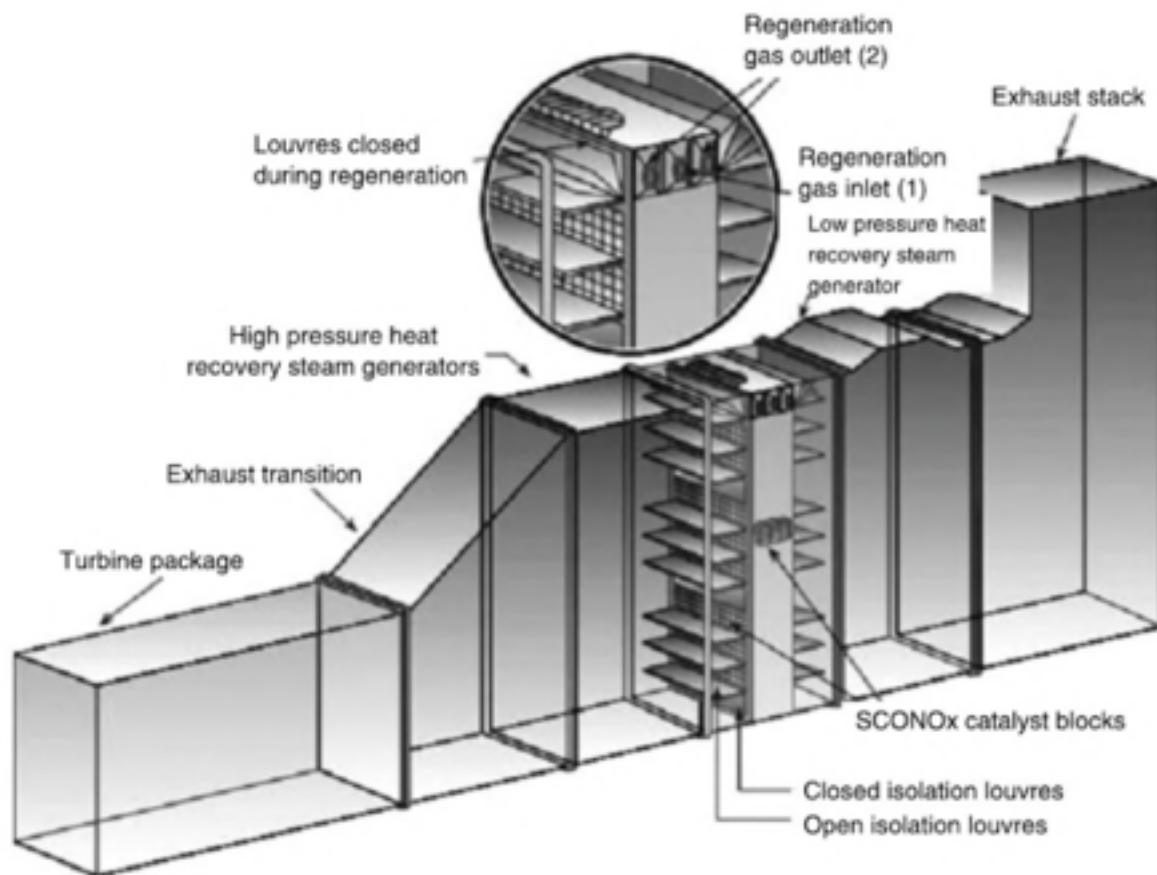


Imagen 7.14: Sistema SCONOxTM para una Turbina de Gas.
Fuente: *Structured Catalysts and Reactors* [29]

7.3. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN MOTORES DE GAS

En el caso de los motores de gas, se puede decir que trabajan de la misma manera que los motores de gasolina o ciclo Otto. En este caso, el combustible se mezcla junto con el aire de admisión y posteriormente es comprimido hasta que al llegar al punto muerto superior donde en una cámara de precombustión se encenderá una pequeña proporción de gas con la ayuda de una chispa y esta ignición será la fuente de ignición para la mezcla comprimida de aire-gas.

En el caso de la reducción de los NO_x en motores de gas, también se encuentran las medidas primarias y las medidas secundarias.

7.3.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN MOTORES DE GAS

7.3.1.1. CONTROL DE LA COMBUSTIÓN

En el control de la combustión para los motores de gas, el principal factor será el control de la cantidad de aire introducido en la fase de admisión.

Este proceso es el mismo que se lleva a cabo en los motores ciclo Otto para poder tener una combustión homogénea y/o homogénea-pobre donde será necesaria la ayuda del control de oxígeno medido en los gases de escape gracias a la ayuda de la sonda lambda.

Para consultar de nuevo el control de combustión para los motores de ciclo Otto, véase punto 5.1.1.1.

7.3.1.2. RECIRCULACIÓN DE LOS GASES DE ESCAPE (EGR, EXHAUST GAS RECIRCULATION)

En el caso de la recirculación de gases de escape, el principio es exactamente el mismo que en los motores de ciclo Otto.

Para consultar de nuevo esta técnica, véase punto 5.1.1.2.

7.3.2. MEDIDAS SECUNDARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN MOTORES DE GAS

De la misma manera que las medidas primarias, en las medidas secundarias se encuentra una técnica utilizada en los motores de ciclo Otto. La técnica es el catalizador de tres vías (TWC).

Por otra parte, también se puede utilizar una técnica utilizada en los motores de ciclo Diesel. Esta técnica es la Reducción Catalítica Selectiva (SCR).

7.3.2.1. CATALIZADOR DE TRES VÍAS (TWC, THREE WAY CATALYTIC CONVERTER)

El nombre de catalizador de tres vías le viene dado ya que es capaz de reducir las emisiones de NO_x, monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC).

En el caso que se pudieran alcanzar los límites deseados con las medidas primarias para la reducción de NO_x, se podría dar el caso que solo fuera necesario la instalación de un catalizador de oxidación para la eliminación del CO.

Para consultar de nuevo la técnica del catalizador de tres vías, véase punto 5.1.2.1.

7.3.2.2. REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR, SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION)

De la misma forma que en el apartado anterior, cuando las medidas primarias no fueran suficientes para alcanzar los valores deseados de NO_x o incluso en instalaciones las cuales no fuera posible llevar a cabo reformas para aplicar medidas primarias, la Reducción Catalítica Selectiva sería una medida adecuada para reducir los NO_x.

Para consultar el proceso de SCR más detalladamente véase punto 5.2.2.1. ó 7.1.2.2.

8. NORMATIVA PARA LAS EMISIONES PROCEDENTES DEL TRÁFICO MARÍTIMO

El convenio MARPOL es el convenio internacional para prevenir la contaminación procedente de los buques en el medio marino.

El Convenio MARPOL fue adoptado el 2 de noviembre de 1973 en la sede de la OMI. El Protocolo de 1978 se adoptó en respuesta al gran número de accidentes de buques tanque ocurridos entre 1976 y 1977. Habida cuenta de que el Convenio MARPOL 1973 aún no había entrado en vigor, el Protocolo de 1978 relativo al Convenio MARPOL absorbió el Convenio original. El nuevo instrumento entró en vigor el 2 de octubre de 1983. En 1997, se adoptó un Protocolo para introducir enmiendas en el Convenio y se añadió un nuevo Anexo VI, que entró en vigor el 19 de mayo de 2005. A lo largo de los años, el Convenio MARPOL ha sido objeto de diversas actualizaciones mediante la incorporación de enmiendas [30].

La OMI es un organismo especializado de las Naciones Unidas, el cual es la autoridad mundial encargada de establecer las normas para la seguridad, la protección y el comportamiento ambiental que ha de observarse en el transporte marítimo internacional. Su función principal es establecer un marco normativo para el sector del transporte marítimo que sea justo y eficaz, y que se adopte y aplique en el plano internacional [31].

En el Convenio figuran reglas encaminadas a prevenir y reducir al mínimo la contaminación ocasionada por los buques, tanto accidental como procedente de las operaciones normales, y actualmente incluye seis anexos técnicos. En la mayoría de tales anexos figuran zonas especiales en las que se realizan controles estrictos respecto de las descargas operacionales [30].

Los anexos que forman el convenio MARPOL son los siguientes:

- Anexo I: Reglas para prevenir la contaminación por hidrocarburos (entrada en vigor 2 de octubre de 1983) [30].
- Anexo II: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias nocivas líquidas transportadas a granel (entrada en vigor: 2 de octubre de 1983) [30].

- Anexo III: Reglas para prevenir la contaminación por sustancias perjudiciales transportadas por mar en bultos (entrada en vigor 1 de julio de 1992) [30].
- Anexo IV: Reglas para prevenir la contaminación por las aguas sucias de los buques (entrada en vigor: 27 de septiembre de 2003) [30].
- Anexo V: Reglas para prevenir la contaminación ocasionada por las basuras de los buques (entrada en vigor: 31 de diciembre de 1988) [30].
- Anexo VI: Reglas para prevenir la contaminación atmosférica ocasionada por los buques (entrada en vigor: 19 de mayo de 2005) [30].

En lo que se refiere al cumplimiento de los límites establecidos para los NO_x, es la regla 13 del Anexo VI la que establece los límites para los motores diesel con una potencia superior a los 130 kW, siempre y cuando estos no sean para uso de emergencia.

En la siguiente imagen se pueden observar los diferentes límites establecidos:

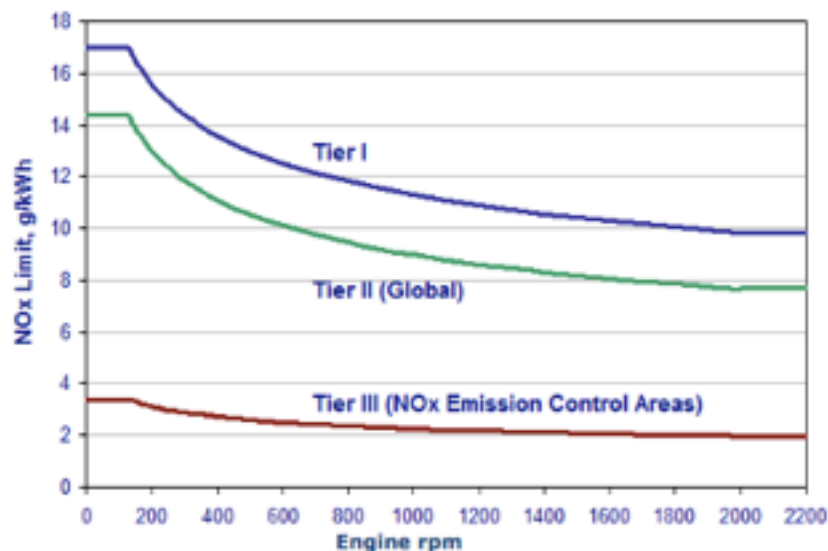


Imagen 8.1: Límites de Emisiones de NO_x en el Tráfico Marítimo.
Fuente: DNV-GL [32]

En la siguiente imagen se pueden observar como afectan los límites según la fecha de construcción de los barcos:

Tier	Applicable areas	Ship construction date on or after	Total weighted cycle emission limit (g/kWh) (n=rpm, below)		
			n < 130	130 ≤ n < 2000	n ≥ 2000
I	Global	1 January 2000	17.0	$45 \times n^{-0.2}$	9.8
II	Global	1 January 2011	14.4	$44 \times n^{-0.23}$	7.7
III	ECA	1 January 2016	3.4	$9 \times n^{-0.2}$	2.0

Tabla 8.1: Límites de Emisiones de NOx según la fecha de construcción de los barcos.
Fuente: DNV-GL [32]

Como se puede observar en la imagen anterior, el “Tier I” o límite I, se aplica a los barcos construidos entre los años 2000 y 2010. El “Tier II” afecta a los barcos construidos desde el año 2011 hasta la actualidad. Estos dos límites son aplicados para la navegación global.

En cambio, el “Tier III” se aplica a las zonas “ECA” (Emissions Control Area). Las zonas NOx-ECAs hasta la fecha son Norte América y las zonas del Caribe que pertenecen a los E.E.U.U.

Todos los barcos construidos a partir de enero de 2016 que tenga que navegar por zonas NOx-ECAs deberán cumplir el “Tier III” pero cuando tengan que navegar fuera de las zonas NOx-ECA, tendrán como límite el “Tier II”.

El hecho de navegar en una zona NOx-ECA supondrá tener que recurrir a diferentes medidas para poder llegar a los límites establecidos del “Tier II” al “Tier III”. Al aplicar estos límites, la reducción de NOx será alrededor del 70%.

En la siguiente imagen se pueden observar las zonas ECAs:



Imagen 8.2: Zonas ECAs. Fuente: DNV-GL [32]

9. METODOLOGÍA PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN EL TRÁFICO MARÍTIMO

En el tráfico marítimo, la propulsión y la generación de energía eléctrica a bordo se llevan a cabo mayoritariamente con el uso del motor Diesel. A parte del motor Diesel, también se pueden encontrar barcos que sean propulsados por turbinas de vapor, como pueden ser los buques gaseros o metaneros, que utilizan el “boil off” del gas que transportan. Cabe decir que este tipo de barcos ya se construyen, cada vez más, con motores duales en lugar de turbinas de vapor. Por otra parte, las turbinas de gas también se pueden encontrar en distintos tipos de barcos (cruceros, marina de guerra, etc.) y en muchos casos se pueden ver en los conocidos como diesel generadores donde mediante varios generadores diesel o en combinación con turbinas de gas se genera energía eléctrica para propulsar el barco mediante “Azipods” movidos por la energía eléctrica producida a bordo.

En este punto se tratarán las medidas primarias y secundarias para la reducción de NO_x en los motores Diesel. Las medidas utilizadas para los generadores de vapor y las turbinas de gas han sido estudiadas en apartados anteriores. Para consultarlas de nuevo véanse puntos 7.1 y 7.2.

En la siguiente imagen se pueden observar las distintas medidas para la reducción de las emisiones procedentes de los motores diesel:

Option	NO _x reduction	SO _x reduction ³⁰	CO ₂ reduction	PM reduction
LNG as fuel	Low pressure engine: 90% High pressure engine: 40%	90-100%	Approx. 15%	More than 90%
Low Sulphur Distillates	-	~80% (0.5% S fuel) ~96% (0.1% S fuel)	-	Approx. 90% ³¹
Scrubber ³²	-	90-95%	1.5-2% increase	80-85%
Shore-side power	Close to 100% emission reduction from the connected ships, but the overall emission reduction depends on how the electricity is generated and power plant emissions			
SCR	65- 90%	-	Slight increase	20-40%
EGR	35-40%	-	Slight increase	Slight increase
Direct water Injection	20-40% typical	-	Slight increase	-
HAM/Humid Air Motor	20-40% typical	-	-	-
Engine Modification	20-40%	-	Slight increase	Marginal reduction

Tabla 9.1: Medidas para la reducción de las emisiones procedentes de los motores Diesel. Fuente: DNV-GL [32]

9.1. MEDIDAS PRIMARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NO_x EN EL TRÁFICO MARÍTIMO

Las medidas primarias que se pueden utilizar para la reducir la cantidad de NO_x producidos durante la combustión en los motores Diesel son:

- Utilización del gas natural como combustible
- Recirculación de los gases de escape (EGR, Exhaust Gas Recirculation)
- Inyección de Agua
- Humidificación del aire del motor
- Modificaciones en el motor

9.1.1. UTILIZACIÓN DEL GAS NATURAL COMO COMBUSTIBLE

Debido a la adaptación de los límites de NO_x, son muchos los armadores que han optado por llevar a cabo modificaciones en los motores diesel.

Una de las opciones es dualizar los motores para que estos puedan operar con gas y con fuel con unas proporciones del 90% y el 10% respectivamente.

El hecho de llevar a cabo estas modificaciones hace posible que no tengan que cambiar los motores diesel por otros motores duales nuevos y también que no sean necesarias las implantaciones de medidas secundarias las cuales tienen un coste muy elevado.

En la siguiente imagen se pueden observar las diferentes reducciones al utilizar gas:

Engine type	Efficiency [%]	NO _x emission [g/kWh]
Slow speed diesel (60-250 rpm)	48-54	11-21
Medium speed diesel (250-1000 rpm)	43-50	8-12
High speed diesel (1000 rpm)	40-43	6-8
Gas turbine 10 MW	32-39	0.5-2
Steam turbine*	30-37	
Gas diesel engine, medium speed	43-50	4
Gas Otto engine, medium speed	46-47	1
Gas Otto engine, high speed	37-40	1-2

Tabla 9.2: Comparativa emisiones NO_x utilizando gas.

Fuente: *Economic instruments for reducing emissions from sea transport* [33]

9.1.2. RECIRCULACIÓN DE LOS GASES DE ESCAPE (EGR, EXHAUST GAS RECIRCULATION)

Como se ha explicado en apartados anteriores, la técnica de la recirculación de los gases de escape consiste en hacer recircular una parte de los gases de escape al colector de admisión. De esta forma se introduce una cantidad inferior de oxígeno para llevar a cabo la combustión, con lo que, se reduce la temperatura de combustión y con ello la formación de los NOx. Por contra se pueden producir inquemados debido a la falta de oxígeno.

En la siguiente imagen se puede observar un sistema EGR para un motor Diesel marino:

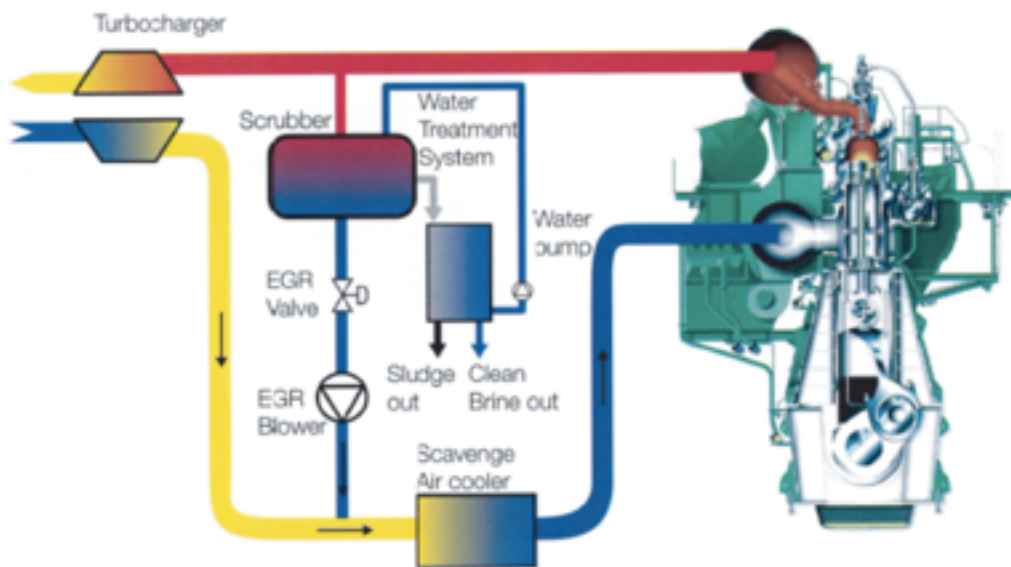


Imagen 9.1: Sistema EGR para un motor Diesel marino.
Fuente: ISO.org [34]

En la imagen anterior, se puede observar que los gases de escape han sido lavados en el “Scrubber”. De esta manera, se eliminan los óxidos de azufre y las partículas procedentes de la combustión. Además de haber sido lavados, también han sido enfriados. De todas formas, una vez se mezclen con el aire de admisión volverán a ser enfriados antes de ser introducidos en el motor.

9.1.3. INYECCIÓN DE AGUA

Para poder poner en práctica la inyección de agua será necesario la modificación del motor. Para ello se tendrán que instalar unas toberas especiales para la inyección de agua en la cámara de combustión de cada cilindro.

La inyección de agua empezará antes de la inyección del combustible para enfriar la cámara de combustión y de esta manera reducir las altas temperaturas para reducir la formación de NOx.

En la siguiente imagen se puede observar un sistema de inyección de agua:

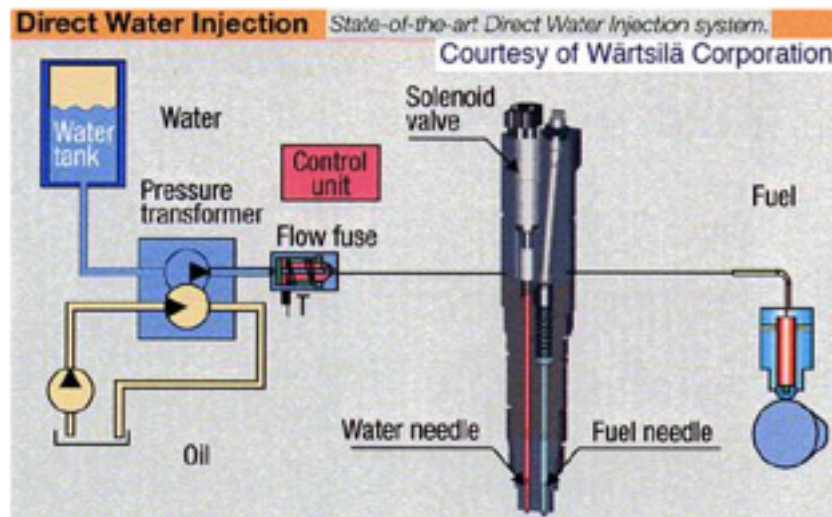


Imagen 9.2: Sistema Inyección de Agua para un motor Diesel marino.

Fuente: water-boom.com [35]

9.1.4. HUMIFICIACIÓN DEL AIRE DEL MOTOR

El principio de la humidificación del aire se basa en saturar el aire de admisión para que este pueda reducir las temperaturas pico que se llevan a cabo en la combustión y de esta forma disminuir la formación de los NOx.

En la siguiente imagen se puede observar un sistema de humidificación del aire del motor:

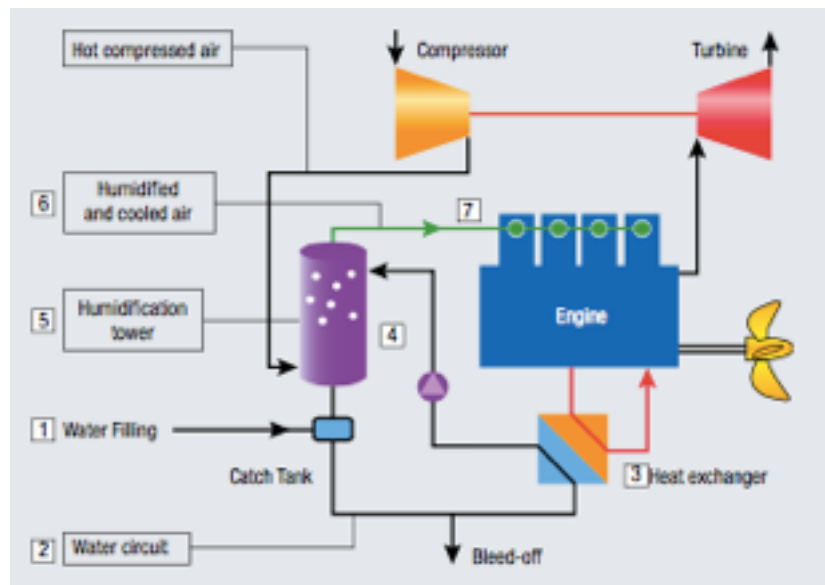


Imagen 9.3: Sistema Humidificación del Aire para un motor Diesel marino.
Fuente: Primeserv.man.eu [36]

En la imagen anterior, el agua salada es filtrada y bombeada para rellenar el circuito de humidificación (1). Una vez el agua es introducida en el circuito de humidificación, esta es calentada mediante el calor residual de la refrigeración del motor (3). Una vez calentada el agua, esta es inyectada en tres etapas en el humidificador (4) donde circula el aire procedente del compresor y este es humedecido hasta su saturación (5). El aire humedecido pasará a través de un captador de gotas para que no pudieran llegar al motor y perjudicar su operación (6). Finalmente el aire humedecido es introducido en el motor (7).

En la siguiente imagen se pueden observar la diferencia de temperatura pico entre utilizar la humidificación del aire y no utilizarla:

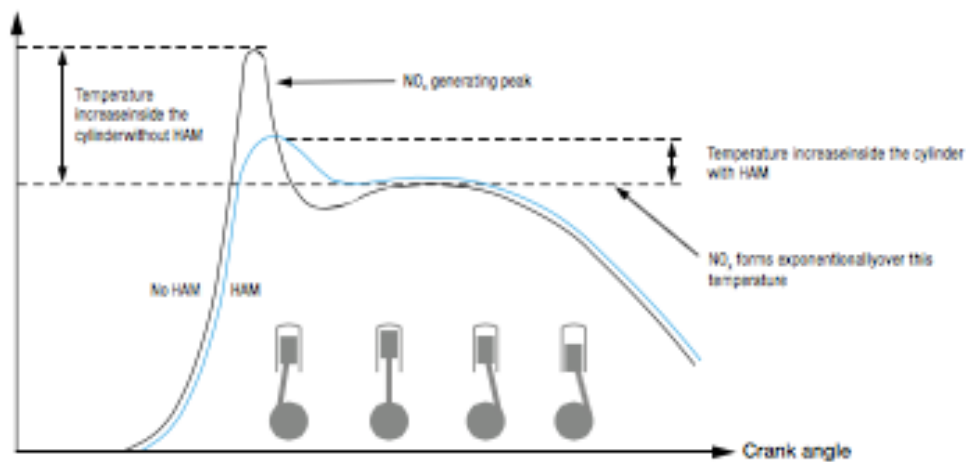


Imagen 9.4: Comparativa entre un Sistema Humidificación del Aire y un sistema convencional para un motor Diesel marino. Fuente: Primeserv.man.eu [36]

9.1.5. MODIFICACIONES EN EL MOTOR

En el caso de las modificaciones en el motor se encuentran dos medidas:

- Control de la Combustión
- El ciclo Miller

En el caso del Control de la Combustión, las medidas que se pueden llevar a cabo son: un retraso de la inyección del combustible para evitar el tiempo de permanencia en altas temperaturas y por otro lado tener una combustión estequiométrica y evitando el exceso de aire mediante el control del aire introducido en el motor. Para el control del aire serán necesarios unos sensores para medir el oxígeno después de la combustión y una vez analizados estos valores la unidad de control del motor deberá llevar a cabo una regulación del aire introducido en el motor.

La otra medida que es capaz de reducir la formación de NOx es el ciclo Miller.

El ciclo Miller consiste en aumentar la relación de compresión del turbocompresor y posteriormente enfriar el aire antes de introducirlo en el motor. De esta manera se disminuye el trabajo mecánico de compresión para poder alcanzar la misma presión final pero en este caso la temperatura se ve disminuida. Al tener unas temperaturas inferiores, hará que la temperatura de combustión sea inferior y la formación de NOx se vea reducida.

En la siguiente imagen se puede observar como afecta la aplicación del ciclo Miller:

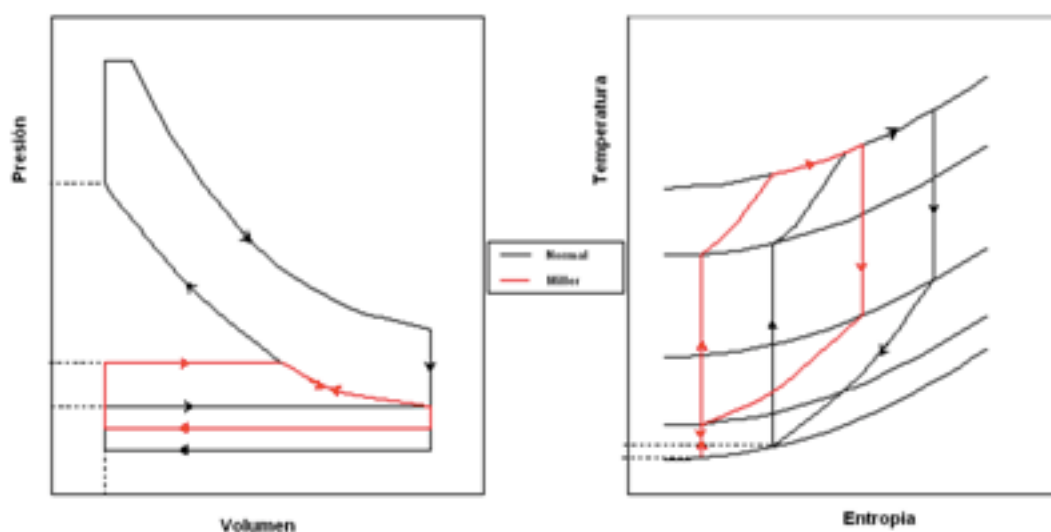


Imagen 9.5: Efectos del Ciclo Miller para un motor Diesel marino.

Fuente: Motoresdegas.com [37]

En la imagen anterior se puede observar en el diagrama Presión-Volumen como la presión cuando se cierra la válvula de admisión se superior que al ciclo convencional. Y en el diagrama Temperatura-Entropía se puede observar como se ven influidas las temperaturas comparado con el ciclo convencional.

9.2. MEDIDAS SECUNARIAS PARA LA REDUCCIÓN DE LOS NOx EN EL TRÁFICO MARÍTIMO

En el caso de las medidas secundarias, se encuentra la Reducción Catalítica Selectiva o SCR siendo sus siglas en inglés.

La Reducción Catalítica Selectiva se basa en la reducción de los NOx mediante la inyección de amoníaco o urea y posteriormente con la ayuda de un catalizador reducir los NOx en nitrógeno y agua.

Para consultar el proceso de SCR más detalladamente véase punto 5.2.2.1. ó 7.1.2.2.

En la siguiente imagen se puede observar un sistema SCR para un motor diesel marino:

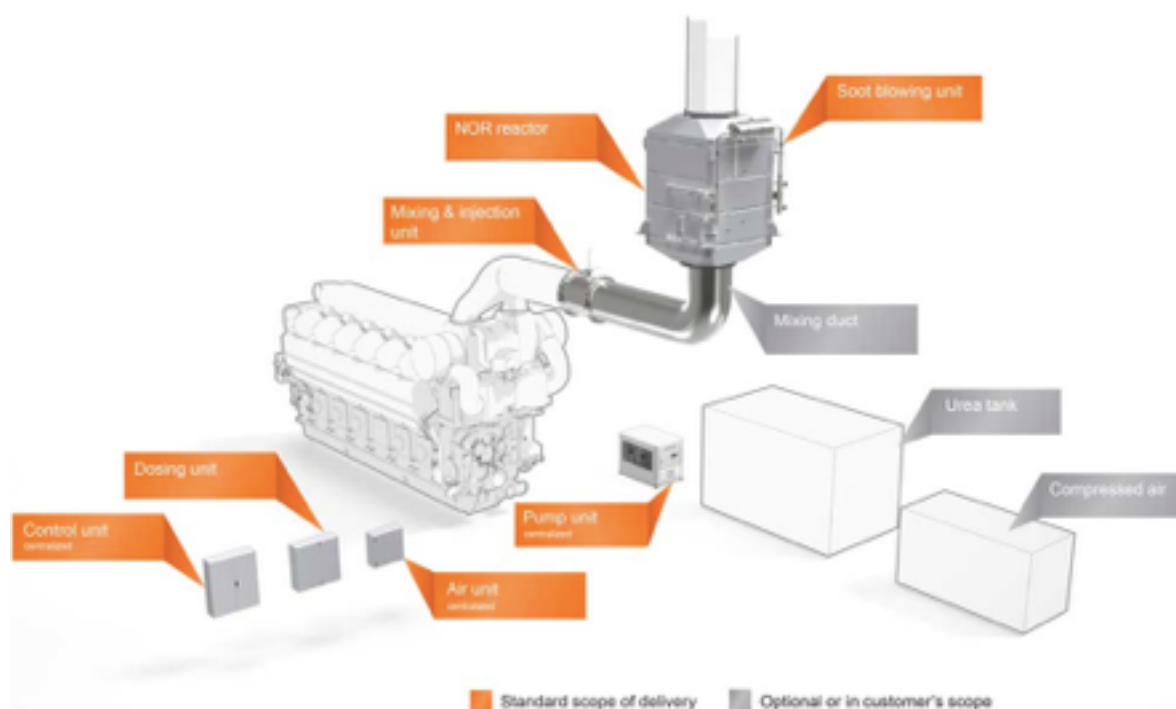


Imagen 9.6: Sistema SCR para un motor Diesel marino. Fuente: Wartsila.com [38]

10. CONCLUSIONES

- La contaminación atmosférica es un fenómeno que está afectando al medio ambiente y a los seres vivos.
- En este proyecto se han estudiado los mecanismos de formación de los NOx para poder reducirlos conociendo su procedencia.
- El proyecto se ha distribuido en tres grupos para poder analizar la normativa y estudiar las medidas necesarias para la reducción de los NOx.
- Se ha analizado la normativa para las emisiones procedentes del tráfico rodado.
- Se han estudiado las medidas primarias y secundarias para la reducción de los NOx procedentes del tráfico rodado tanto para los motores de gasolina como los motores diesel.
- Se ha analizado la normativa para las emisiones procedentes de las instalaciones industriales terrestres.
- Se han estudiado las medidas primarias y secundarias para la reducción de los NOx en generadores de vapor, turbinas de gas y motores de gas.
- Se ha analizado la normativa para las emisiones procedentes del tráfico marítimo.
- Se han estudiado las medidas primarias y secundarias para la reducción de los NOx en el tráfico marítimo.
- Una vez aplicadas las medidas primarias y secundarias, se pueden alcanzar grandes reducciones de NOx emitidos a la atmósfera.
- Hasta que no se pueda prescindir en parte de los combustibles fósiles, será necesario la aplicación de medidas para la reducción de los NOx.

- El día que se consiga tener una gran capacidad para almacenar la energía procedente de las energías renovables, será cuando se acabe la dependencia de los combustibles fósiles.
- De momento la movilidad eléctrica ya está empezando a ganar terreno y cada vez son más los países que están haciendo esfuerzos para abandonar los combustibles fósiles.
- Los países nórdicos producen hidrógeno a partir de la energía eólica sobrante mediante electrólisis. De esta manera, cuando la energía producida no es suficiente pueden utilizar el hidrógeno para producir energía mediante pilas de combustible.

11. REFERENCIAS

1. Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente. Problemática ambiental y contaminantes [en línea]. [Consulta: 28 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb/>>
2. Ministerio de agricultura y pesca, alimentación y medio ambiente. NOX (Óxidos de Nitrógeno). A: ECHA (European Chemicals Agency) [en línea]. [Consulta: 28 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.prtr-es.es/NOx-oxidados-de-nitrogeno,15595,11,2007.html#>>
3. Comisión Europea. Acuerdo de París [en línea]. [Consulta: 8 junio 2017]. Disponible en: <https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_es>
4. Fluent Incorporated. Fuel NOx Formation. Reaction Pathways [en línea]. [Consulta: 20 junio 2017]. Disponible en: <<http://jullio.pe.kr/fluent6.1/help/html/ug/node626.htm>>
5. TFTEI. Reduction of NOx emissions. Abril 2016 [en línea]. [Consulta: 20 junio 2017]. Disponible en: <<http://tftei.citepa.org/en/industrial-sources/reduction-of-nox-emissions>>
6. Lubrizol. Estándares de emisión de la Unión Europea [en línea]. [Consulta: 22 junio 2017]. Disponible en: <<https://espanol.lubrizol.com/Lubricant-and-Fuel-Additives/Engine-Oil-Additives/ACEA/Reference-Material/Emissions-Standards>>
7. AS. Fabricante de catalizadores y filtros de partículas. Homologaciones [en línea]. [Consulta: 22 junio 2017]. Disponible en: <<http://www.as-sl.com/es/homologaciones/>>
8. DELPHI. Worldwide Emissions Standards Passenger Cars and Light Duty [en línea]. [Consulta: 23 junio 2017]. Disponible en: <<http://delphi.com/docs/default-source/worldwide-emissions-standards/delphi-worldwide-emissions-standards-passenger-cars-light-duty-2016-7.pdf>>
9. Aficionados a la Mecánica. Gases de Escape y Sistemas Anticontaminación. 2014 [en línea]. [Consulta: 16 junio 2017]. Disponible en: <<http://www.aficionadosalamecanica.net/emision-gases-escape.htm>>
10. TransportPolicy.net. EU: Light-duty: Emissions. Junio 2016 [en línea]. [Consulta: 27 junio 2017]. Disponible en: <http://www.transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Light-duty:_Emissions>

11. Aficionados a la Mecánica. Gases de Escape y Sistemas Anticontaminación. 2014 [en línea]. [Consulta: 16 junio 2017]. Disponible en: <http://www.aficionadosalamecanica.net/inyeccion_directa4.htm>
12. Mazda. SKYACTIV TECHNOLOGY [en línea]. [Consulta: 28 junio 2017]. Disponible en: <<http://www.mazda.com/en/innovation/technology/skyactiv/skyactiv-d/>>
13. Grander, P.; Parvulescu, V. I. "Past and Present in DeNOx Catalysis". 1ª Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-53058-5.
14. Moreno González, M. Caracterización de Catalizadores de Cobre utilizados en la reacción de Reducción Catalítica Selectiva de Óxidos de Nitrógeno utilizando técnicas de resonancia magnética. Proyecto final de Máster. Universidad Politécnica de Valencia. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Septiembre 2011 [en línea]. [Consulta: 22 julio 2017]. Disponible en: <<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/15450/Proyecto%20Final%20de%20Master%20de%20Marta%20Moreno.pdf?sequence=1>>
15. Autastec. Catalizador de Reducción Selectiva (SCR) en el motor diésel. Septiembre 2015 [en línea]. [Consulta: 27 julio 2017]. Disponible en: <<https://lh6.googleusercontent.com/-fFOU1cgyPuU/TXe23R4BjPI/AAAAAAAAAcE/eaLsuW1-IRU/s1600/SCR+esquema.jpg>>
16. El Árbol de Levas. Filtros Antipartículas (DPF) y Catalizadores de Reducción Selectiva (SCR) [en línea]. [Consulta: 27 julio 2017]. Disponible en: <<http://levasybalancines.blogspot.com.es/2012/02/filtros-antiparticulas-dpf-y.html>>
17. Yang, L.; Franco, V.; Campestrini, A.; German, J.; Mock, P. NOx Control Technologies for Euro 6 Diesel Passengers Cars. White Paper. Septiembre 2015 [en línea]. [Consulta: 27 junio 2017]. Disponible en: <http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_NOx-control-tech_revised%2009152015.pdf>
18. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 1, Punto 1 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
19. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de

prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 1, Punto 4 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>

20. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 1, Punto 5 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
21. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 1, Punto 6 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
22. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 2, Punto 4 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
23. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 2, Punto 5 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
24. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Anejo 3, Parte 2, Punto 6 [en línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
25. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. Artículo 44.8 [en

- línea]. [Consulta: 28 julio 2017]. Disponible en: <http://www.prtr-es.es/Data/images/BOE_A_2013_10949.pdf>
26. Rodríguez Barea F. I Jornadas Cátedra E.ON España. Tecnologías de Desnitrificación [en línea]. [Consulta: 7 abril 2017]. Disponible en: <http://catedras.uca.es/eon/actividadescatedra/jornadas_catedra/i_jornadas_catedra_eon_2008/02122008-desnitrificacion.pdf>
27. Tibaquirá, J. E.; Burbano, J. C. Técnicas para controlar las emisiones de NOx en turbinas de gas. Julio 2003 [en línea]. [Consulta: 2 agosto 2017]. Disponible en: <<http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/download/7503/4477>>
28. Combustión Catalítica para Turbinas de Gas [en línea]. [Consulta: 2 agosto 2017]. Disponible en: <<http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20026/fichero/Combustión+Catalitica.+Preparación+de+un+catalizador+a+base+de+paladio+soportado+sobre+óxido+de+zirco%252FCapitulo1%252FCap%C3%ADtulo1.pdf>>
29. Cybulski A.; Moulijn J.A. "Structured Catalysts and Reactors". 2ª Ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. ISBN: 978-1-4200-2800-3 (eBook - PDF).
30. OMI. Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques (MARPOL) [en línea]. [Consulta: 21 agosto 2017]. Disponible en: <[http://www.imo.org/es/about/conventions/listofconventions/paginas/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-\(marpol\).aspx](http://www.imo.org/es/about/conventions/listofconventions/paginas/international-convention-for-the-prevention-of-pollution-from-ships-(marpol).aspx)>
31. OMI. Introducción a la OMI [en línea]. [Consulta: 21 agosto 2017]. Disponible en: <<http://www.imo.org/es/About/Paginas/Default.aspx>>
32. DNV-GL. Emissions from ships operating in the Greater Metropolitan Area. Junio 2015 [en línea]. [Consulta: 17 agosto 2017]. Disponible en: <<http://www.epa.nsw.gov.au/resources/air/gma-ship-emissions.pdf>>
33. Kågeson, P. Nature Associates. Economic instruments for reducing emissions from sea transport. AIR POLLUTION AND CLIMATE SERIES NO. 11 / T&E REPORT 99/7. The Swedish NGO Secretariat on Acid Rain, The European Federation for Transport and Environment (T&E) and the European Environmental Bureau (EEB). Suecia, 1999. ISBN: 91-973691-1-X.
34. ISO. ISO 7967-12:2014(en). Reciprocating internal combustion engines - Vocabulary of components and systems-Part 12: Exhaust emission control systems [en línea]. [Consulta: 22 agosto 2017]. Disponible en: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:7967:-12:ed-1:v1:en>>

35. Water as Fuel. Water Injection-Fuel Sevars [en línea]. [Consulta: 25 agosto 2017]. Disponible en: <<https://water-boom.com/water-injection-fuel-sevarsreview-of-available-technologies/>>
36. MAN PrimeServ. Humid Air Motor [en línea]. [Consulta: 25 agosto 2017]. Disponible en: <<http://primeserv.man.eu/docs/librariesprovider5/primeserv-documents/ham.pdf?sfvrsn=2>>
37. Motores de Gas. El Ciclo Miller [en línea]. [Consulta: 25 agosto 2017]. Disponible en: <<http://www.motoresdegas.com/index.php/el-ciclo-miller>>
38. Wärtsilä. Wärtsilä NOx Reducer [en línea]. [Consulta: 25 agosto 2017]. Disponible en: <<https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/exhaust-gas-cleaning/nox-abatement/wartsila-nox-reducer-nor>>

12. BIBLIOGRAFÍA

- Yara. Reducción de NOx [en línea]: Reducción de NOx para plantas industriales. Tecnología SCR. A: Yara. [Consulta: 6 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.yara.es/reduccion-de-nox/para-plantas-industriales/sistemas/scr-technology/>>
- Inerco. Medidas Primarias de Reducción de NOx. A: Inerco [en línea]. [Consulta: 6 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.inerco.com/es/inerco-corporacion/tecnologia/control-de-emisiones/medidas-primarias-de-reduccion-de-nox>>
- Vila, J. Autoridad Portuaria de Barcelona. Ventajas de la utilización del Gas Natural. Normativa ambiental. Infraestructuras portuarias, 22 enero 2015 [en línea]. [Consulta: 19 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.eic.cat/gfe/docs/15783.pdf>>
- Estructplan. Reducción selectiva de NOx con hidrocarburos. A: Estructplan [en línea]. [Consulta: 19 abril 2017]. Disponible en <<https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=620>>
- Ihobe. Reducción selectiva no catalítica con una reducción de emisiones de NOx > 55%. A: Ihobe [en línea]. [Consulta: 27 abril 2017]. Disponible en: <<http://www.ihobe.eus/Paginas/Ficha.aspx?IdMenu=c05e480c-da8e-4f98-b3be-172f3ef3d834&Idioma=es-ES>>
- Portusplus. Orivet, A. C.; González-Cancelas, N.; Camarero-Orive, A.; Soler-Flores F. Implicaciones de las SECAS y las ECAS en la ciudad portuaria [en línea]. [Consulta: 28 abril 2017]. Disponible en: <http://retedigital.com/wp-content/themes/rete/pdfs/portus_plus/3_2012/Desarrollo_urbano_portuario/AlfonsoC.Orivet_NicolettaGonzálezCancelas_AlbertoCamareroOrive_FranciscoSolerFlores.pdf>
- The International Council on Clean Transportation. NOX emissions from heavy-duty and light-duty diesel vehicles in the EU: Comparison of real-world performance and current type-approval requirements [en línea].

[Consulta: 8 junio 2017]. Disponible en: <http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/Euro-VI-versus-6_ICCT_briefing_06012017.pdf>

- Pujadas, M. Formación y transporte de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de Madrid en situaciones episódicas de invierno. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2002 [en línea]. [Consulta: 15 junio 2017]. Disponible en: <<http://biblioteca.ucm.es/tesis/fis/ucm-t26209.pdf>>
- Fernández, P. Control y Eliminación de los NOx [en línea]. [Consulta: 15 junio 2017]. Disponible en: <http://manager.redsauce.net/AppController/commands_RSM/api/api_getFile.php?itemID=202&propertyID=20&RStoken=59e8ac1045d03e2ff6564c0638315f38>
- Girón, R. Técnicas de control en la disminución de NOx en motores diesel. Influencia de los sistemas de recirculación de gases de escape de alta y baja presión en distintos parámetros del motor. Trabajo fin de Máster. Escuela de Ingenierías Industriales. Universidad de Valladolid. Julio 2016 [en línea]. [Consulta: 15 junio 2017]. Disponible en: <<https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/19719/1/TFM-I-427.pdf>>
- Abián, M.; Alzueta, M. U. Minimización de emisiones de NOx y hollín en procesos de combustión. Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Diciembre 2014 [en línea]. [Consulta: 15 junio 2017]. Disponible en: <http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/BoletinGEC_034-art1.pdf>
- U-CURSOS. Formación de NOx en Motores de Combustión Interna [en línea]. [Consulta: 16 junio 2017]. Disponible en: <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2005/2/ME741/1/material_docente/bajar?id_material=73315>
- Boulter, P.G.; Borken-Kleefeld, J.; Ntziachristos, L. The Evolution and Control of NO_x Emissions from Road Transport in Europe [en línea]. [Consulta: 16 junio 2017]. Disponible en: <<https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwj--LCf26vVAhVFCBoKHQGABI8QFggpMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.springer.com%2Fcd%2Fcontent%2Fdocument>>

[%2Fcdadownloaddocument%2F9783642384509-c1.pdf%3FSGWID%3D0-0-45-1402900-p175166502&usg=AFQjCNEHzZAeyp99x5gsG9kVxv4Beddi7g>](#)

- Addy Majewski, W. Selective Catalytic Reduction [en línea]. [Consulta: 22 julio 2017]. Disponible en: <https://www.dieselnet.com/tech/cat_scr.php#cat>
- FEV. Particulate Matter and NOx Exhaust Aftertreatment Systems [en línea]. [Consulta: 22 julio 2017]. Disponible en: <http://www.fev.com/fileadmin/user_upload/Media/TechnicalPublications/Diesel_Systems/ParticulateMatterAndNOxExhaustAftertreatmentSystems.pdf>
- Toma, S. The Challenges Faced By Automakers In Their Switch To Euro 6c. 28 octubre 2016 [en línea]. [Consulta: 20 junio 2017]. Disponible en: <<https://www.autoevolution.com/news/the-challenges-faced-by-automakers-in-their-switch-to-euro-6c-112528.html#>>
- Alonso Salvador, J. Proyecto de adaptación de una central térmica de carbón a la directiva de emisiones industriales (2010/75/UE). Proyecto final de carrera. Escuela técnica superior de ingenieros de minas y energía. Universidad politécnica de Madrid. Febrero 2015 [en línea]. [Consulta: 17 julio 2017]. Disponible en: <http://oa.upm.es/36418/1/PFC_Juan_Alonso_Salvador.pdf>
- IEA Clean Coal Centre. Fuel staging (burner out of service (boos), fuel biasing, reburning, or three-stage combustion) [en línea]. [Consulta: 26 julio 2017]. Disponible en: <<http://www.iea-coal.org.uk/site/ieacoal/databases/ccts/fuel-staging-burner-out-of-service-boos-fuel-biasing-reburning-or-three-stage-combustion>>
- Comisión Europea. Dirección General CCI. Centro Común de Investigación. Instituto de Estudios Tecnológicos Prospectivos (Sevilla). Oficina Europea de IPPC. Prevención y Control Integrados de la Contaminación (IPPC). Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en el ámbito de las grandes instalaciones de combustión. Julio 2006 [en línea]. [Consulta: 3 agosto 2017]. Disponible

en: <<http://www.prtr-es.es/data/images/BREF-Grandes-Instalaciones-de-Combustión-Borrador-castellano.pdf>>

- California Energy Commission. Evaluation Of Best Available Control Technology [en línea]. [Consulta: 3 agosto 2017]. Disponible en: <http://www.energy.ca.gov/sitingcases/turlock/documents/applicant_files/volume_2/App_08.01E_Eval_Control.pdf>
- Peralta, M. A. Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: Estabilidad de catalizadores. Tesis Doctoral [en línea]. [Consulta: 3 agosto 2017]. Disponible en: <<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8080/tesis/handle/11185/12>>
- Motor en Marcha. MeM 022: Motor Diesel a Gas M936G. 18 Marzo 2017 [en línea]. [Consulta: 16 agosto 2017]. Disponible en: <<http://motorenmarcha.com/motor-diesel-gas/>>
- Bedford, F.; Rutland, C. Engine Research Center, UW-Madison. Effects of Direct Water Injection on DI Diesel Engine Combustion [en línea]. [Consulta: 22 agosto 2017]. Disponible en: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=54F9B0DCDFD48459DD5FA47FA23EBB8C?doi=10.1.1.617.2085&rep=rep1&type=pdf>>
- Addy Majewski, W. Water in Diesel Combustion. 2002 [en línea]. [Consulta: 23 agosto 2017]. Disponible en: <https://www.dieselnet.com/tech/engine_water.php>

